

**Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська Політехніка»**

Круковський Ростислав Семенович

УДК 621.315.592

**МОДИФІКАЦІЯ ГАЛЬВАНОМАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
БАГАТОШАРОВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ GaAs, InP, InAs
ДЛЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПРИСТРОЇВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ**

05.27.06. - технологія, обладнання та виробництво електронної техніки

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Науково-виробничому підприємстві «Карат» та на кафедрі напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник доктор технічних наук, професор
Ваків Микола Михайлович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри напівпровідникової електроніки

Офіційні опоненти доктор технічних наук, професор
Вербицький Володимир Григорович,
Національний технічний університет
«Київський політехнічний інститут»,
професор кафедри мікроелектроніки

кандидат технічних наук
Лозинський Володимир Борисович,
Інститут Фізики Напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
Національної Академії Наук України,
старший науковий співробітник

Захист відбудеться « 26 » березня 2015 р. о 14³⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 124 аудиторія головного корпусу Національного університету «Львівська політехніка».

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий « ____ » лютого 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13
д.ф.-м.н., професор



Д.М. Заячук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В наш час прилади на основі напівпровідникових матеріалів увійшли майже у всі сфери життя. Бурхливий розвиток напівпровідникової мікро- та наноелектроніки спонукає до пошуку нових та удосконалення вже існуючих технологій одержання напівпровідникових матеріалів.

Напівпровідникові бінарні сполуки GaAs, InP, InAs та їх тверді розчини є основою сучасних епітаксійних структур для фотовольтаїки та НВЧ приладів, на основі яких виготовляється низка елементів пристроїв електронної техніки. Електрофізичні параметри епітаксійних шарів, а особливо профілі розподілу основних носіїв заряду в епітаксійних нанорозмірних структурах та на границях розділу, в основному визначають характеристики напівпровідникових приладів.

Приладові структури на основі матеріалів $A^{III}B^V$ отримуються різними технологічними методами, зокрема такими як рідиннофазна, газофазна чи молекулярно-пучкова епітаксія. Вибір методу визначається вимогами до параметрів приладової структури та економічною доцільністю його застосування. Стандартом в цих методах є використання стаціонарних режимів росту, для яких характерним є підтримання постійними основних технологічних параметрів процесу. Наприклад, газових потоків основних та легуючих елементів, застосування фіксованих швидкостей зниження температури, або ж величини пересичення технологічного середовища, з котрого кристалізується епітаксійний шар, що в сукупності забезпечує формування епітаксійних структур з потрібними електрофізичними параметрами. Для отримання багатьох приладових структур такі методики є цілком придатними. Однак, при переході до кристалізації шарів субмікронних, та особливо, нанорозмірних товщин, їх застосування не завжди забезпечує потрібні результати. Тому, виникає потреба в пошуку інших технологічних засобів для вирішення таких завдань. До них, зокрема, відноситься модуляція одного чи декількох параметрів технологічного процесу (переривання росту, імпульсна подача реагентів, імпульсна зміна температури та інше) при формуванні епітаксійного шару чи структури. Модуляція технологічних параметрів - це, по суті, керована зміна в часі за заданим законом одного із технологічних параметрів, здатного істотно впливати на структурні, електрофізичні, фотоелектричні та інші характеристики нарощуваного шару. Прикладом застосування модуляції параметрів технологічного процесу є, зокрема, метод імпульсного охолодження насиченого розчину-розплаву для формування квантових точок в різновиді рідиннофазної епітаксії (РФЕ), або керована зміна потоку легуючих домішок при формуванні δ -легованих епітаксійних шарів в методі МОС-гідридної епітаксії. На імпульсній модуляції потоків хімічних елементів, що утворюють нанорозмірні шари напівпровідникових та діелектричних шарів, реалізований метод атомного пошарового осадження. Особлива актуальність способу модуляції технологічних параметрів полягає в тому, що він дозволяє формувати різкі гетерограниці та потрібні профілі легування в гетероструктурах твердих розчинів та епітаксійні шари з атомарно гладкою поверхнею.

З іншого боку, істотний вплив на формування необхідних електрофізичних параметрів епітаксійних структур $A^{III}B^V$ мають ізовалентні та амфотерні домішки. Однак в науково-технічній літературі майже відсутня інформація про поєднання впливу модуляції технологічних параметрів та ізовалентних і амфотерних домішок з метою формування потрібних параметрів епітаксійних шарів та приладових структур на їх основі.

Модуляція потоків хімічних елементів, що утворюють напівпровідниковий епітаксійний шар, це по суті керована зміна ступеня пересичення технологічної фази в часі, яка визначає механізм формування шару на стадії утворення зародків (адатомів). Керована, за певним законом, зміна температури під час кристалізації (модуляція) здатна істотно впливати на коефіцієнти сегрегації більшості легуючих та фонових домішок. З іншого боку, спеціально введені в технологічне середовище (газову чи рідку фазу) ізовалентні елементи можуть змінювати коефіцієнти сегрегації легуючих хімічних елементів, а також виявляти гетеруючу дію щодо неконтрольованих домішок внаслідок хімічної взаємодії з ними – обмежувати їх доступ в кристалічну ґратку. Поєднання спільного впливу модуляції параметрів технологічного процесу та ізовалентних і амфотерних домішок на електрофізичні параметри бінарних сполук GaAs, InP, InAs та їх твердих розчинів здатне забезпечити формування епітаксійних шарів та структур з регульованими профілями розподілу носіїв заряду та різкими границями розділу, створити які іншими методами складно, або й неможливо. Тому, дослідження комплексного поєднання цих факторів є безумовно актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною комплексних досліджень, що проведені в науково-виробничому підприємстві “Карат”, згідно наступних бюджетних науково-дослідних робіт: Україно-Російська програма науково-технічного співробітництва НДР "Відпрацювання технології нарощування епітаксійних структур n-InP/n+-InP/n++-InP на поверхні нанопористих підкладок під впливом рідкоземельних елементів та дослідження їх параметрів”, 2008-2010 р.р. (№ держреєстрації 01111U005422); “Розроблення фізико-хімічних основ технології отримання наноструктур для НВЧ – приладів з використанням модифікуючого впливу рідкісноземельних елементів” (№ держреєстрації 011U003719), "Дослідження особливостей формування каскадних гетероструктур нового покоління на основі складних азотовміщуючих сполук $A^{III}B^V$ методом МОС-гідридної епітаксії" (№ держреєстрації 0112U006187), “Проведення вимірювань та аналіз технічних параметрів дослідного зразка оптимізованої конструкції сонячного елемента на гнучкій основі. “Корегування технології виготовлення гетероструктур із квантовими точками для світлодіодів білого спектру випромінювання потужністю 4-6 Вт за результатами виготовлення дослідних партій гетероструктур”. Термін виконання – 11.2012 – 12.2012 р, а також в рамках міжнародного наукового проекту: “Оптимізація технологічних режимів формування контактних шарів $n^+GaAs(111A)$ методом РФЕ на епітаксійних структурах $p+i-nGaAs(111A)$ ” з фірмою Public Limited Company «Clifton» (контракт № 02/1630, лютий-грудень 2013).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи було розроблення технологічних засад формування електрофізичних властивостей епітаксійних шарів GaAs, InP, InAs і приладових структур методами рідиннофазної та МОС-гідридної епітаксії шляхом поєднання впливу рідкісноземельних й ізовалентних елементів та модуляції параметрів технологічних процесів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- виконати експериментальні дослідження фазових рівноваг в системі Bi-InAs;
- дослідити вплив рідкісноземельних, амфотерних та ізовалентних елементів на властивості епітаксійних шарів InAs;
- розробити технологію формування однорідного профілю розподілу електронів в некомпенсованих епітаксійних активних шарах InP;
- розробити технологію кристалізації методом низькотемпературної рідиннофазної епітаксії контактних шарів GaAs, в яких концентрація електронів зростає при наближенні до його поверхні;
- розробити технологічні засади формування високоякісної морфології поверхні епітаксійних шарів GaAs(AlGaAs) на підкладках GaAs з кристалографічною орієнтацією (111A) методом МОС-гідридної епітаксії.
- дослідити вплив модуляції технологічних параметрів в методі МОС-гідридної епітаксії на формування активного фотогенеруючого шару у вигляді твердого розчину AlGaAs, із наростаючою шириною забороненої зони до напрямку світлового потоку, в складі епітаксійних структур для фотоелектричних перетворювачів сонячного світла.

Об'єктом дослідження є технологія росту епітаксійних шарів GaAs, InP, InAs і багатошарових структур GaAs/AlGaAs, GaAs/AlGaAs/InGaP.

Предметом дослідження є технологія модифікації електрофізичних властивостей багатошарових структур на основі GaAs, InP, InAs із використанням легування ізовалентними елементами та амфотерними домішками за модуляції параметрів технологічних процесів в методах рідиннофазової та МОС-гідридної епітаксії.

Методи досліджень: електронна мікроскопія, оптична мікроскопія, мікрорентгеноструктурний аналіз, мас-спектральний аналіз, рентгенодифракційний аналіз, фотолюмінесценція, електролюмінесценція, електрохімічне профілювання, вторинна іонна мас-спектрометрія, методика дослідження гальваномагнітних властивостей.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

1. Вперше експериментально показано, що методом МОС-гідридної епітаксії на поверхні підкладок GaAs з кристалографічною орієнтацією (111A) кристалізуються епітаксійні шари GaAs з високоякісною бездефектною морфологією поверхні за імпульсної подачі триметилгалію із співвідношенням тривалості імпульсу до його шпаруватості як 1:2, при

- відношенні кількостей арсену до галію в газовій фазі рівному 180-200 та проведенні процесу осадження за температур 580-610°C.
2. На основі дослідження електрофізичних параметрів епітаксійних структур $n^+InP/nInP/n^+InP$ показано, що при легуванні індієвих розплавів Yb, Al та Sn і модуляції швидкості зниження температури в методі РФЕ формуються слабо леговані епітаксійні шари $nInP$ з концентрацією електронів $(1-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Запропоновано механізм такого впливу, згідно з яким Yb та Al зв'язують неконтрольовані домішки у розплаві індію, зменшуючи їх концентрацію в шарах, а олово, додане в оптимальних кількостях (0,04-0,05 ат%), забезпечує відтворений рівень концентрації електронів. Встановлено, що входження Sn в епітаксійний шар $nInP$ у якості донора або акцептора чи одночасно як того так й іншого, визначається величиною швидкості кристалізації. Зміна швидкості кристалізації від 0,4-0,5 °C/хв до 1,5 °C/хв., збільшує кількість атомів Sn, які входять в якості акцепторів в шар $nInP$ збільшуючи його ступінь компенсації і відповідно формуючи різкий профіль концентрації електронів на межі розділу шарів $n^+InP/n-InP$.
 3. Виявлено ефект очистки шарів InAs, отриманих методом РФЕ із вісмуткових та індієвих розплавів, який проявляється у зменшенні концентрації електронів від $9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $\sim 4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та від $2,4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $\sim 7,7 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ з одночасним зростанням їх рухливості до $\sim 7,2 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (77К) і $\sim 9,2 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (77К) для індієвих та вісмуткових розплавів відповідно під впливом мікроконцентрацій Mg(0,07-0,12 ат%). Спостережуваний ефект пояснено взаємодією магнію із деякими фоновими домішками (сірка, селен, кисень та ін..) та зв'язуванні їх в розчинах-розплавах індію чи вісмуту у виді оксидів, сульфідів чи селенідів, внаслідок чого ці домішки не вбудовуються в епітаксійний шар, що кристалізується.
 4. Виявлено існування точки інверсії типу провідності при кристалізації епітаксійних шарів InAs методом РФЕ із розплаву індію, легованого кремнієм та алюмінієм. Показано, що інверсія виникає в області температур 810–790°C, вище котрої формується р-область, а нижче n-область провідності. Формування р-n переходу пояснено перерозподілом амфотерного кремнію по підгратках елементів V та III груп при кристалізації епітаксійного шару InAs в інтервалі температур 880-630°C. Присутність алюмінію у розчині-розплаві стимулює формування різкої границі розділу між шарами InAs р- та n- типу провідності завдяки тому, що на стадії формування шару р-InAs алюміній вбудовується в підгратку елемента III групи, обмежуючи входження туди амфотерного кремнію.
 5. Встановлено, що формування методом РФЕ градієнтних сильнолегованих шарів GaAs:Te товщиною 2-5 мкм із наростаючою до поверхні концентрацією електронів, значення якої змінюється від $(1-3) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в об'ємі шару до $\approx 6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на поверхні, досягається їх кристалізацією із галієвих розплавів, легованих телуrom при зростанні швидкості зниження температури від 0,5 до 3,2 °C/хв. Коли швидкість кристалізації є постійною, в епітаксійний шар входить однакова кількість атомів телуру, формуючи однорідний профіль розподілу електронів. Коли швидкість кристалізації різко зростає, пропорційно збільшується кількість атомів телуру в шарі, формуючи градієнтну сильно леговану ділянку шару.

Практичне значення одержаних наукових результатів Визначені базові технологічні режими низькотемпературної кристалізації (580-590°C) методом МОС-гідридної епітаксії при пониженому тиску, що дозволяє формувати епітаксійні шари GaAs з високоякісною бездефектною морфологією поверхні на підкладках GaAs з кристалографічною орієнтацією (111A), і можуть бути використані для виготовлення різноманітних структурно досконалих приладових структур.

Розроблений спосіб виготовлення методом газотранспортних реакцій в системі In-PCl₃-H₂ епітаксійних шарів InP з рухливістю електронів понад 4000,0 см²/В·с (300 К), який може бути застосований для отримання структур діодів Гана та фотоприймачів.

Встановлення впливу модуляції швидкості кристалізації на профіль концентрації електронів в епітаксійних шарах GaAs, легованих Te, Sn, Yb, Al, що дозволило розробити технологічні режими формування градієнтних профілів розподілу електронів в епітаксійних структурах на основі GaAs та їх твердих розчинів.

Одержані наукові результати впровадженні в НВП „Карат” при виконанні науково-дослідних робіт в рамках державних науково-технічних програм. Факт впровадження підтверджується відповідним актом. Пріоритет розробок підтверджений отриманими Патентами.

Особистий внесок автора. Особистий внесок автора полягає в аналізі науково-технічної літератури, проведенні експериментальних досліджень та технологічних процесів. Всі основні результати дисертаційної роботи отримані автором особисто. Основні наукові положення, що виносяться на захист дисертації та висновки, належать автору. Постановка задач досліджень та обговорення отриманих результатів проводились під керівництвом наукового керівника та при участі співавторів наукових праць.

В роботах, опублікованих у співавторстві здобувачеві належить наступне:

Проведення технологічних експериментів по визначенню розчинності арсену в системі Bi-InAs [3], нарощування шарів InAs методом РФЕ [4, 5], кристалізація структур на основі InP та GaAs [2, 3, 5, 6, 9, 10, 12, 18, 20, 21], проведення електрофізичних досліджень зразків, обробка результатів досліджень в [4, 7, 11, 13 - 17, 19]. Постановка завдання досліджень в [1, 5, 8, 18, 21], підготовка дослідних зразків, обробка та узагальнення результатів досліджень [4, 13, 15, 18, 19], підготовка публікацій в [1-6]. Здобувач особисто представляв результати досліджень на конференціях [11-16, 18, 19, 21].

Апробація результатів дисертації. Основні результати, викладені в дисертаційній роботі, доповідались і обговорювались на: МНПК «Сучасні інформаційні та електронні технології», (Одеса, 2010); Чотирнадцятій відкритій науково-технічній конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету «Львівська Політехніка» з проблем електроніки (Львів, 2011); МНПК «Сучасні інформаційні та електронні технології» (Одеса, 2011); МНПК «Сучасні інформаційні та електронні технології» (Одеса, 2012); I Міжнародній Науково-практичній конференції

«Актуальні проблеми прикладної фізики» (Севастополь, 2012); II International conference on modern problems in physics of surfaces and nanostructures, book of abstracts (Yaroslavl, Russia, 2012); МНПК «Сучасні інформаційні та електронні технології» (Одеса, 2013); VI Українській науковій конференції з фізики напівпровідників УНКФН-6 (Чернівці, 2013); Symposium of nanostructured materials «Nano 2013» (Rzeszow, Poland, 2013); Шістнадцятій щорічній відкритій науково-технічній конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету «Львівська Політехніка» з проблем електроніки (Львів, 2013). Здобувач особисто представляв результати досліджень на конференціях [11-16, 18, 19, 21].

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 21 наукову працю, у тому числі 6 статей в наукових виданнях, 11 публікацій у тезах наукових конференцій, 4 патенти на винахід.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків і списку використаних джерел. Вона містить 164 сторінки, 62 рисунки і 4 таблиці, вставлені у текст, список використаних джерел із 162 найменувань на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі описана суть наукової задачі, висвітлений сучасний стан проблеми та обгрунтована актуальність теми, відображено основні завдання, наукова новизна та практична цінність отриманих результатів, висвітлений зв'язок роботи з науковими програмами і планами, відзначено особистий внесок автора, наведено відомості про реалізацію та апробацію результатів.

Перший розділ має оглядовий характер і присвячений аналізу експериментальних та теоретичних робіт за тематикою дисертації де наведено дані по одержанню епітаксійних структур $A^{III}B^V$ під впливом зміни декількох технологічних параметрів. Проаналізовано вплив рідкісноземельних, ізовалентних елементів та точкових дефектів на властивості епітаксійних шарів $A^{III}B^V$ та їх твердих розчинів. Проведене узагальнення вже досягнутих результатів, виділені найсуттєвіші невирішені проблеми і сформульована мета дисертаційного дослідження.

В другому розділі описано методики одержання епітаксійних структур та дослідження їх параметрів. Епітаксійні шари GaAs, кристалізувались методом МОС-гідридної епітаксії при пониженому тиску на установці Discovery 180LDM. Експериментальні залежності швидкості кристалізації епітаксійних шарів GaAs від температури, мольного потоку триметилгалію та співвідношення V/III елементів у газовій фазі подані на рис. 1 і 2.

Отримані залежності є лінійними або ж близькими до них, і тому, добре описуються моделлю приграничного шару, відповідно до якої процес росту сполук $A^{III}B^V$ лімітується подачею елементів III групи.

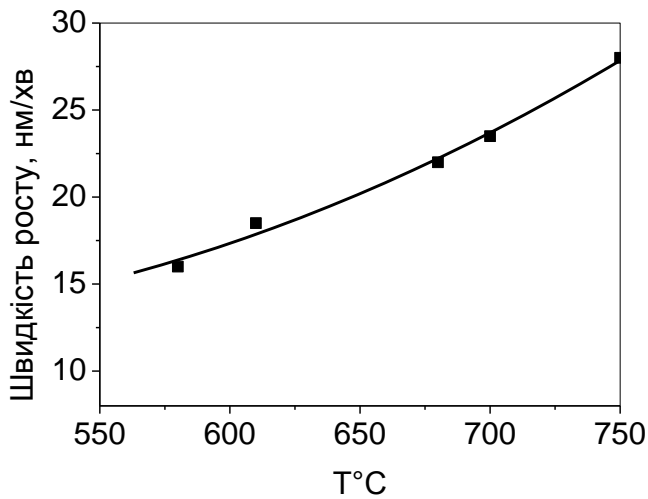


Рис. 1. Залежність швидкості росту GaAs від температури нарощування при молярній витраті триметилгалію (TMGa) $n_{TMGa}=1,5 \times 10^{-4}$ моль/хв. і відношенні елементів третьої та п'ятої груп V/III=220.

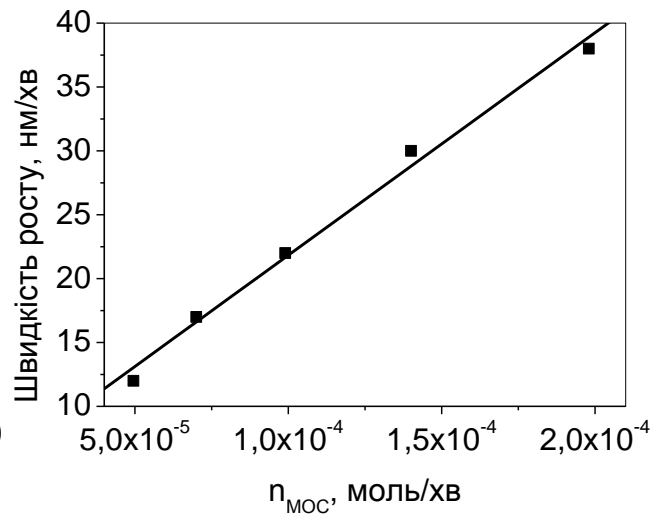


Рис. 2. Залежність швидкості росту GaAs від молярної витрати TMGa - джерела атомів Ga при температурі росту $T=680^{\circ}\text{C}$ і відношенні V/III=220.

Розроблена методика, що забезпечує кероване формування епітаксійних шарів $A^{III}B^V$ з градієнтним розподілом електрофізичних параметрів по товщині завдяки імпульсному охолодженню касети для проведення процесів кристалізації епітаксійних шарів та структур $A^{III}B^V$ методом РФЕ.

Для дослідження електрофізичних параметрів використовувалась установка Холла HMS 3000. Дослідження профілів розподілу носіїв заряду по товщині шарів та епітаксійних структур здійснювалось з використанням установки електрохімічного профілювання Assent на основі вимірювання ємності обернено зміщеного бар'єру напівпровідник – електроліт. Роздільна здатність методу стаовить 0,01 мкм. Дослідження фотолюмінесцентних параметрів проводились на фотолюмінесцентному картографі PHILIPS NANOMETRICS RPM2000. Дослідження структурної досконалості епітаксійних шарів та структур проводилось методом двохкристальної рентгенівської дифрактометрії на установці X'Pert PRO MRD XL у відділі дифракційних досліджень структури напівпровідників ІФН НАНУ, м. Київ.

В третьому розділі приведено експериментальні результати дослідження фазових рівноваг в системах Bi/InAs та In/InAs, отримані з використанням термо-гравітаційного аналізу з використанням підкладок InAs різних орієнтацій - (111) та (100). Експериментальні дані кривих ліквідуса системи Bi-In-As непогано узгоджуються із розрахунковими, отриманими згідно моделі регулярно асоційованих розчинів (рис. 3.). Визначено, що розчинність арсену у вісмутових розплавах у 1,8-2 рази менша, ніж в індієвих розплавах.

На основі дослідження електрофізичних параметрів шарів InAs, кристалізованих із вісмутових та індієвих розплавів, легованих ітербієм та алюмінієм встановлено наступні закономірності:

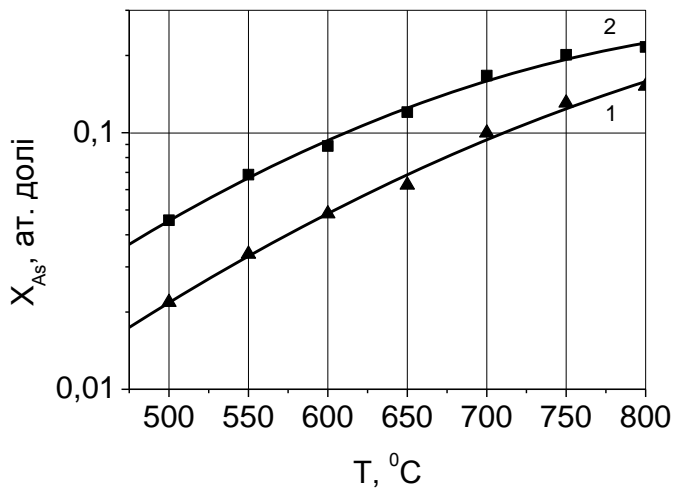


Рис. 3. Криві розчинності арсену в системі Bi-InAs та In-InAs: 1-розчинність арсену в системі Bi-InAs (експериментальні дані – точки, розрахункові дані – суцільна крива); 2-розчинність арсену в системі In-InAs [1].

епітаксійним шарам n-InAs, кристалізованим із розплавів індію з оптимальними концентраціями Yb (0,002-0,003 мол. %) та Al(0,001 мол. %), властива висока рухливість електронів ($104500-110200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ за 300 K); загальна тенденція поведінки електрофізичних параметрів в цих шарах виявилась у зменшенні концентрації електронів при зростанні кількості Yb у розплаві; зменшення концентрації електронів супроводжується, зростанням їх рухливості, що свідчить про їх очистку від

фонових домішок; алюміній в оптимальних кількостях підсилює гетеруючу дію ітербію.

З використанням методики C-V електропрофілювання була встановлена залежність профілю розподілу основних носіїв заряду від співвідношення концентрацій Yb та Al у розчинах-розплавах, температури епітаксії та швидкості кристалізації. Отримані результати вказують на можливість керованого впливу на електрофізичні параметри шарів шляхом оптимального поєднання кількостей рідкісноземельних, ізовалентних, легуючих домішок у розчині-розплаві і зміни за певним законом параметрів технологічного процесу (швидкості охолодження, величини пересичення розплаву).

В багатьох приладових структурах на основі InAs та їх твердих розчинах, отримуваних методом РФЕ (зокрема тих, що використовуються для виготовлення діодів Гана, фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, контактних багатошарових систем) важливим є вид профілю концентрації основних носіїв заряду (плавний, різкий чи градієнтний). На основі проведених досліджень встановлено, що профіль розподілу носіїв заряду в епітаксійних шарах отриманих як з вісмутових так і індієвих розчинів-розплавів є неоднорідним по товщині. Всі епітаксійні шари володіють n-типом провідності (рис. 4, 5). Додавання алюмінію в кількостях ($5 \cdot 10^{-3}-10^{-4}$) ат% спричиняє формування неоднорідного профілю розподілу концентрації електронів як в шарах кристалізованих із індієвих (крива 2 рис. 5) так і вісмутових розплавів (крива 2 рис. 4). Особливістю обох профілів є низька концентрація електронів в епітаксійних шарах поблизу підкладки і її поступове наростання по поверхні. Цей ефект можна пояснити впливом алюмінію. В розчині-розплаві частина атомів алюмінію взаємодіє із фоновим киснем, зв'язуючи його у виді оксидів і тим перешкоджаючи його входженню в епітаксійний шар.

Алюміній є ізовалентним з індієм елементом, тому решта атомів алюмінію, що залишилась, вбудовується в кристалічну ґратку елемента третьої

групи, займаючи частину вакансій індію. Оскільки, крім кисню, іншою фоновною домішкою є кремній,

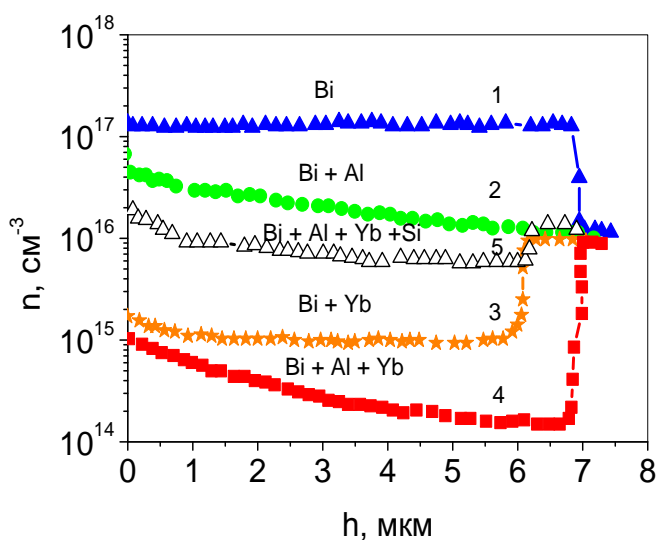


Рис. 4. Профілі розподілу концентрації носіїв заряду в епітаксійних шарах InAs, отриманих із вісмутових розчинів-розплавів за концентрації легуючих елементів: Al– $1,0 \cdot 10^{-4}$ ат%; Yb – $5,4 \cdot 10^{-3}$ ат%; Si – $1,4 \cdot 10^{-1}$ ат%.

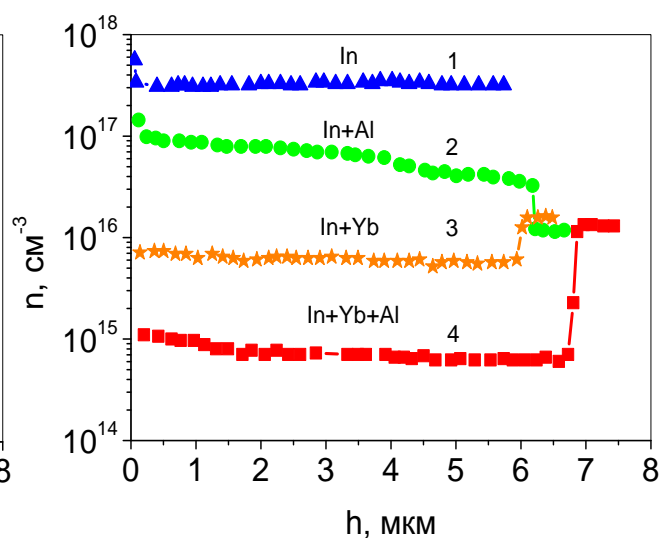


Рис. 5. Профілі розподілу концентрації носіїв заряду в епітаксійних шарах InAs, отриманих із індієвих розчинів-розплавів за концентрації легуючих елементів: Al– $8,0 \cdot 10^{-4}$ ат%; Yb – $5,4 \cdot 10^{-3}$ ат%.

який може входити в цю ж підгратку, то ймовірність заповнення вакансій індію цією домішкою зменшується. Внаслідок зв'язування у розплаві кисню алюмінієм та одночасного запобігання входженню кремнію в епітаксійний шар, зменшується концентрація електронів поблизу металургійної границі з підкладкою. Оскільки коефіцієнт сегрегації алюмінію близький до одиниці, а товщина нарощуваних шарів є декілька мікрон, то при нарощуванні 2-3 мікрон шару InAs, розплав (індієвий чи вісмутівий) збіднюється по алюмінію. Кількість його в приповерхневих шарах зменшується, що полегшує процес входження фонового кремнію, а отже, зростання концентрації електронів.

Підтверджено припущення про вплив фонового кремнію на формування профілів розподілу носіїв заряду в слабологованих епітаксійних шарах. Вимірювання профілю розподілу електронів в епітаксійних шарах InAs, кристалізованих із Bi-Yb-Al розчинів-розплавів легованих кремнієм (рис. 4 крива 5), показало, що його вид не змінився, а середній рівень концентрації електронів підвищився до $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ – відповідно до кількості кремнію, доданого в розплав. Це узгоджується з результатами оцінки кількості кремнію, яка потрапляє в епітаксійний шар InAs.

Визначено, що у високотемпературному інтервалі (880 – 860 °C) із індієвих розчинів-розплавів, легованих кремнієм в кількості 0,2–1,4 % ат., кристалізуються епітаксійні шари InAs *p*-типу провідності, а в низькотемпературному (780–750°C), при кількостях кремнію 0,4–1,8 % ат. – шари *n*-типу провідності.

В шарах *p*-InAs концентрація дірок зменшується від границі розділу підкладка-епітаксійний шар до поверхні від $\approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а в *n*-InAs шарах зростає від $\approx 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. На основі цих даних висунуто

припущення про існування точки інверсії провідності в інтервалі температур 820–780 °С, яке було підтвержене за результатами кристалізації епітаксійних шарів InAs із одного розчину-розплаву індію, легованого різними концентраціями кремнію. На рис. 6 приведені криві розподілу концентрації носіїв заряду в отриманих епітаксійних структурах n -InAs/ p -InAs. Із отриманих профілів видно, що з технологічного розплаву, легованого тільки амфотерним кремнієм, формується плавний p - n перехід. Ширина компенсованої ділянки залежить від концентрації легуючої домішки – кремнію.

Зростання кількості кремнію у розчині-розплаві спричиняє збільшення ширини компенсованої ділянки. Визначено, що точка інверсії типу провідності

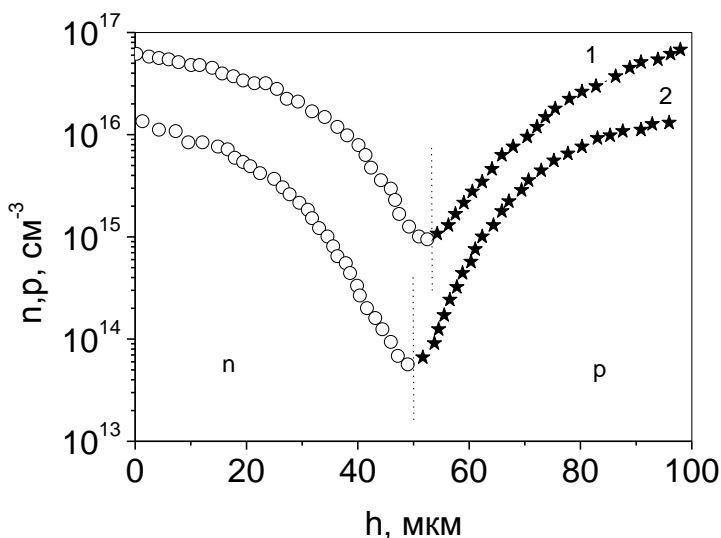


Рис. 6. Профілі розподілу носіїв заряду в епітаксійних структурах n -InAs/ p -InAs, кристалізованих із розчину-розплаву індію в температурному інтервалі 880–775 °С легованих кремнієм: 1 - 1,8 ат.%; 2 - 1,4 ат.%.

знаходиться в інтервалі температур (820–780) °С Ефект перерозподілу амфотерного кремнію по підгратках елементів III та V груп в епітаксійних шарах InAs, кристалізованих поблизу точки інверсії типу провідності, є відповідальним за утворення плавного p - n -переходу. Сформовані таким способом p - n -переходи можуть бути використані для виготовлення на основі арсеніду галію високоефективних електролюмінесцентних діодів інфрачервоного діапазону.

індієві розплави, спричиняє ефект очистки шарів n -InAs, отримуваних методом РФЕ. Спостережені нами зміни електрофізичних параметрів в шарах InAs (рис. 7), вирощених із вісмутових та індієвих розчинів-розплавів, можна розділити на три типи. Перший – зменшення концентрації електронів в шарах, отриманих із вісмутових та індієвих розплавів, з одночасним зростанням рухливості, що спостерігається тільки до певних концентрацій магнію у розплавах. Найбільш ймовірним поясненням цього явища є взаємодія магнію (як елемента з високою хімічною активністю) із деякими фоновими домішками (сірка, кисень та ін.) в розчинах-розплавах індію чи вісмуту. Другий – виникнення інверсії типу провідності при різних концентраціях магнію в шарах, отриманих із вісмутових та індієвих розчинів-розплавів. Третій – різке зростання концентрації дірок після інверсії типу провідності із n - на p - в шарах p -InAs, кристалізованих із вісмутових розплавів, на відміну від шарів, кристалізованих з індієвих розплавів.

Показано, що магній, доданий у мікроконцентраціях (0,07-0,12 ат%) у вісмутів та індієвих розплавах, спричиняє ефект очистки шарів n -InAs, отримуваних методом РФЕ. Спостережені нами зміни електрофізичних параметрів в шарах InAs (рис. 7), вирощених із вісмутових та індієвих розчинів-розплавів, можна розділити на три типи. Перший – зменшення концентрації електронів в шарах, отриманих із вісмутових та індієвих розплавів, з одночасним зростанням рухливості, що спостерігається тільки до певних концентрацій магнію у розплавах. Найбільш ймовірним поясненням цього явища є взаємодія магнію (як елемента з високою хімічною активністю) із деякими фоновими домішками (сірка, кисень та ін.) в розчинах-розплавах індію чи вісмуту. Другий – виникнення інверсії типу провідності при різних концентраціях магнію в шарах, отриманих із вісмутових та індієвих розчинів-розплавів. Третій – різке зростання концентрації дірок після інверсії типу провідності із n - на p - в шарах p -InAs, кристалізованих із вісмутових розплавів, на відміну від шарів, кристалізованих з індієвих розплавів.

Для другого і третього типів змін можна надати наступне спільне пояснення. При вирощуванні епітаксійних шарів InAs із розплаву на основі індію, кількість вакансій індію в кристалічній ґратці InAs є істотно меншою від

кількості вакансій арсену. Натомість, в шарах InAs, отриманих із вісмутових розплавів, концентрація вакансій індію та арсену є приблизно однаковою, оскільки вісмут не утворює твердих розчинів з InAs, забезпечуючи стехіометричне співвідношення атомів індію та арсену в розчині-розплаві.

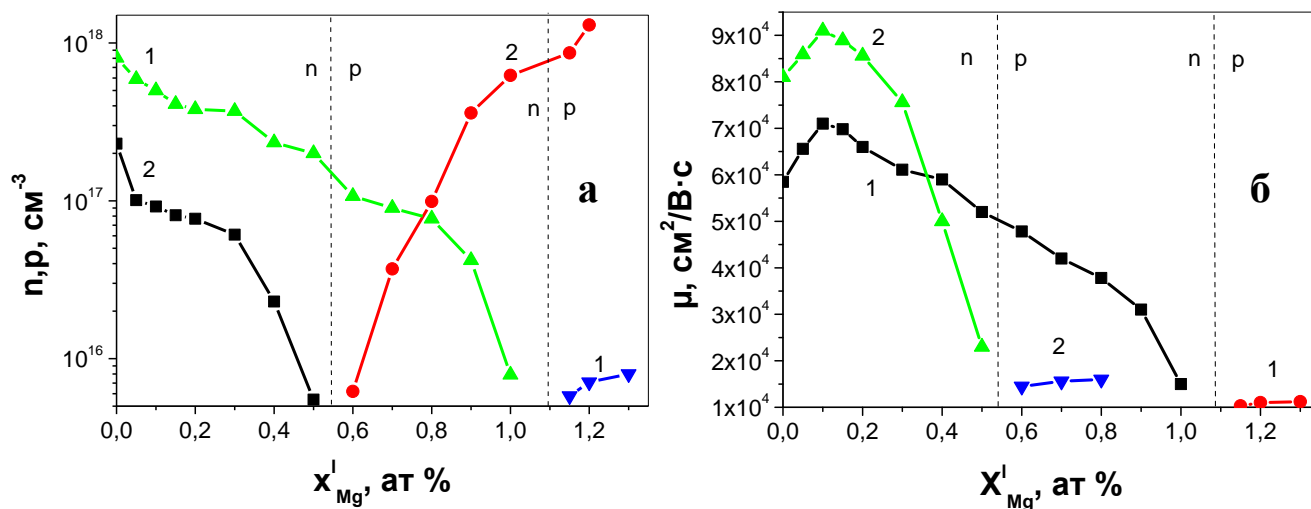


Рис. 7. Залежності концентрації носіїв заряду (а) та їх рухливості (б) в епітаксійних шарах InAs від концентрації Mg в індієвому (крива 1) та вісмутовому (крива 2) розплавах.

Магній є елементом другої групи Періодичної системи Менделєєва, і при кристалізації шарів InAs із вісмутових розплавів ймовірність його входження у підґратку індію є значно вищою, якщо кристалізація відбувається із вісмутових розплавів. Тому ми і спостерігаємо зміну типу провідності з *n*- на *p*- при менших кількостях магнію та більш різке наростання концентрації дірок в шарах *p*-InAs, кристалізованих із вісмутових розплавів (рис. 7а крива 2). Фактором, що зменшує концентрацію електронів та підвищує їх рухливість (рис. 7б крива 2) при 0,1-0,15 ат% Mg, є нижча кількість деяких донорних фонових домішок у вісмутових розплавах, зумовлена їх меншою розчинністю. Описаний ефект впливу мікроконцентрацій Mg на електрофізичні властивості шарів InAs може бути використаний для формування епітаксійних структур з різким профілем розподілу легуючих домішок різної природи.

В четвертому розділі описані основні результати по розробленню і дослідженню технологічних засобів керування домішковою структурою епітаксійних шарів та приладних структур на основі GaAs, Al_xGa_{1-x}As, InP в процесі регульованої зміни технологічних параметрів у методах МОС-гідридної та РФ епітаксії. Запропоновано та вперше експериментально доведено, що методом МОС-гідридної епітаксії на поверхні підкладок GaAs з кристалографічною орієнтацією (111)А за імпульсної подачі триметилгалію із співвідношенням тривалості імпульсу до його шпаруватості 1:2, при відношенні кількостей арсену до галію в газовій фазі рівному 180-200 та проведенні процесу осадження за температур 580-610 °С кристалізуються епітаксійні шари GaAs з високоякісною бездефектною морфологією поверхні. Визначений режим модульованої подачі триметилгалію в технологічний реактор установки МОС-гідридної епітаксії схематично наведений на рис. 8. Результати досліджень структурної досконалості епітаксійних шарів GaAs/AlGaAs, отримані з використанням високороздільного рентгенівського дифрактометра X'Pert PRO MRD XL приведені на рис. 9.

Епітаксійний шар n -GaAs, сформований на поверхні підкладки фірми Wafer technology, володіє ідеальною структурою з майже теоретично досяжною межею напівширини лінії відбивання (8,4 сек), що підтверджує досягнення нами оптимальних технологічних режимів отримання шарів арсеніду галію на підкладках GaAs (111)A методом МОС-гідридної епітаксії з використанням

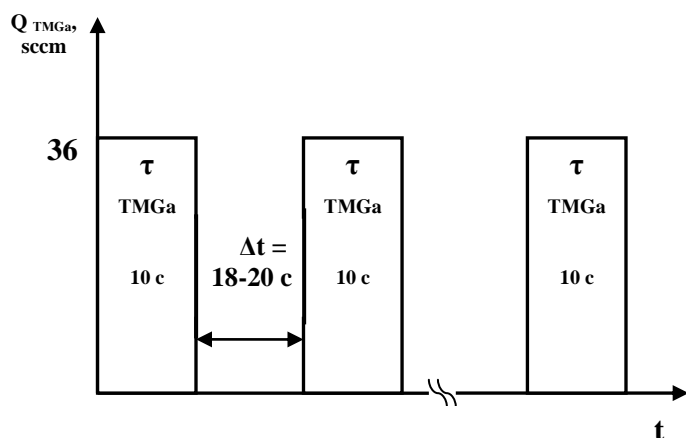


Рис. 8. Режим модульованої подачі TMGa в технологічний реактор установки МОС-гідридної епітаксії D-180LDM при нарощуванні шарів GaAs на підкладці GaAs (111)A.

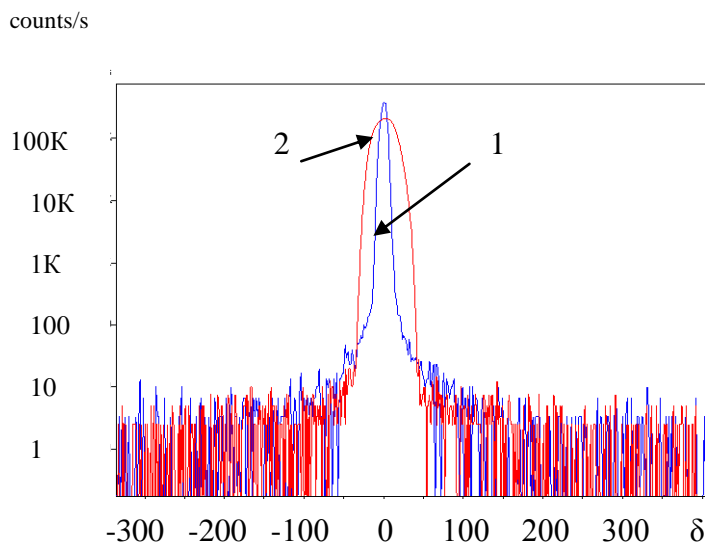


Рис. 9. Криві дифракційного відбиття від епітаксійних шарів і структур: 1 - поверхні зразка №28-1 (n -GaAs (111)A шар на підкладці фірми Wafer technology); 2 - двошарової епітаксiальної структури №19-2 (si -GaAs (100)/ n -GaAs:Si/ p -AlGaAs:Zn).

модуляції потоку триметилгалію.

Досліджено комплексний вплив рідкісноземельних (Yb) та ізовалентних (Al) домішок на електрофізичні параметри шарів $In_{0,5}Ga_{0,5}P$ (рис. 10) кристалізованих методом РФЕ, що використовуються в складі каскадних гетероструктур на основі A_3B_5 для виготовлення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії.

Встановлено оптимальні режими легування гетерограниці AlGaAs/InGaP в епітаксійних структурах GaAs(AlGaAs)/InGaP з двома робочими p - n переходами, що в цілому дозволило зменшити струмові втрати між каскадами.

Параметри ФЕП з активною площею $0,98 \text{ cm}^2$, виготовлені на основі вищеприведеної структури, досліджувалися при спектральних умовах АМ 1,5 і різних ступенях концентрації сонячного світла. Вольт - амперна характеристика фотоелектричного перетворювача на основі тандемної гетероструктури GaAs (AlGaAs)/InGaP, виміряна без концентрації сонячного випромінювання, приведена на рис. 11.

Із використанням цих фотоелектричних перетворювачів, розроблена конструкція модуля сонячних батарей з концентраторами сонячної енергії у вигляді лінз Френеля і тепловідводів на основі теплової труби.

Розроблено спосіб формування двоперехідних епітаксійних структур GaAs/AlGaAs/InGaP з активним фотогенеруючим шаром першої фотокомірки у

вигляді твердого розчину AlGaAs із наростаючою шириною забороненої зони до напрямку світлового потоку.

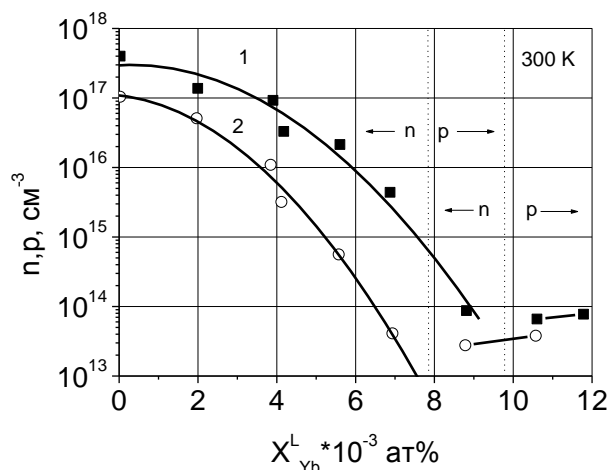


Рис. 10. Залежність концентрації носіїв заряду в епітаксійних шарах $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ від атомної частки Yb в розплаві індію: 1 - шар, легований Yb; 2 - шар, комплексно легований Yb і Al при атомній частці алюмінію $N_{\text{Al}}^L = 1 \cdot 10^{-3} \%$.

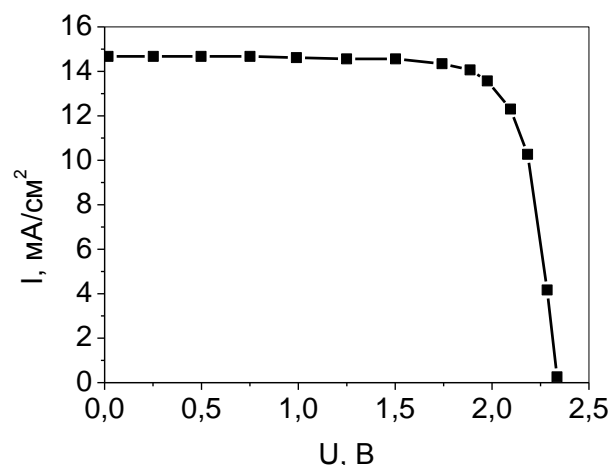


Рис. 11. Типова вольт-амперна характеристика ФЕП на основі каскадної гетероструктури GaAs(AlGaAs)/InGaP при спектральних умовах АМ 1,5 з ККД 27-28%.

На основі проведених експериментальних досліджень встановлено вид аналітичного виразу, згідно якого можна розрахувати розподілену в часі кількість парів триметилалюмінію, що подається в зону реакції впродовж нарощування активного градієнтного шару твердого розчину $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0 \div 0.32$).

$$N_{\text{TMAI}} = -9,4 \cdot 10^{-7} + 2,9 \cdot 10^{-7} \cdot t + 1,1 \cdot 10^{-7} \cdot t^2, \quad (1)$$

де: N_{TMAI} - кількість парів триметилалюмінію в газовій фазі реактора; t - час нарощування шару твердого розчину $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0 \div 0.32$).

Саме за такої модуляції в часі величини газового потоку триметилалюмінію, що подається в реактор (1), можна забезпечити оптимальний градієнт концентрації AlAs в твердому розчині $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0 \div 0.32$) при якому забезпечується найбільш ефективні умови фотогенерації носіїв заряду по всій товщині активного шару. Формування градієнтного активного шару на основі $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в епітаксійних структурах GaAs/AlGaAs/InGaP підвищує коефіцієнт корисної дії сонячних елементів на 1,0-1,7 % у порівнянні з найближчим аналогом.

Відпрацьовано технологічні режими формування однорідного профілю домішок в некомпенсованих епітаксійних шарах InP для діодів Ганна, отримуваних РФЕ. Встановлено, що спільне легування індієвих розплавів оптимальними кількостями олова, ітербію та алюмінію в поєднанні з модуляцією швидкості зниження температури, дозволяє отримувати однорідний профіль електронів в некомпенсованих епітаксійних шарах n -InP для діодів Ганна. Результати досліджень профілів розподілу електронів в трьохшарових епітаксійних структурах n^+ -InP (підкладка)/ n -InP/ n^+ -InP/ n^{++} -InP з

використанням електрохімічного C-V профілювання наведені на рис. 12а. Крива 1 відображає ідеальний профіль легування трьохшарової епітаксійної структури для діодів Ганна. Крива 2 – профіль розподілу електронів в епітаксійній структурі отриманій за фіксованої швидкості зниження температури. (крива А рис. 12б). Крива 3 – за модульованої швидкості

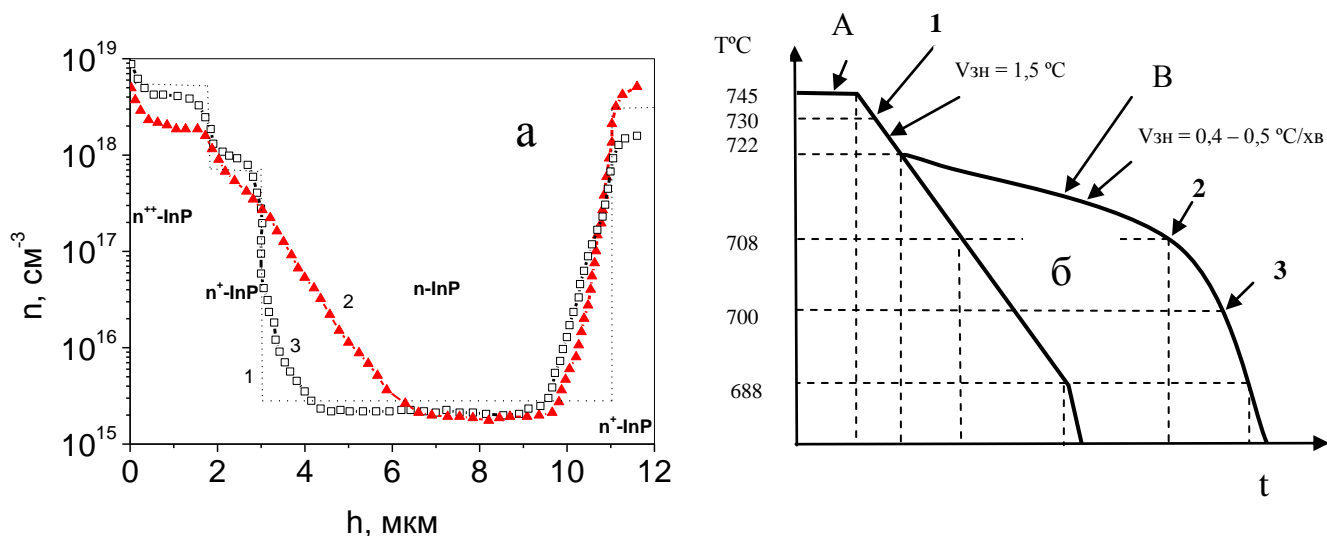


Рис. 12. Профілі розподілу концентрації електронів в епітаксійних структурах n^+-InP (підкладка) / $n-InP/n^+-InP/n^+-InP$, отриманих за різних технологічних режимів (а): 1 – ідеальний профіль розподілу; 2 - за постійної швидкості зниження температури; 3 – за модульованої швидкості зниження температури; б – температурно-часовий режим кристалізації структур. зниження температури (крива В рис. 12б).

На рис. 13. приведені результати дослідження розподілу основних легуючих та фонових домішок в двох епітаксійних шарах $n-InP$, що визначені методом вторинної іонної маспектроскопії (ВІМС). В активному шарі $n-InP$, кристалізованому за температурно-часовим графіком В (зразок ДГ-11), спостерігаємо спадання концентрації поблизу границі розділу активного та буферного шарів. Ефект зумовлений зменшенням коефіцієнтів сегрегації досліджуваних домішок внаслідок зниження швидкості кристалізації в три рази. Вплив на профіль розподілу електронів, відіграє також зменшення концентрації ітербію в активному шарі поблизу границі розділу з буферним шаром. Спадання концентрації ітербію до поверхні шару свідчить про те,

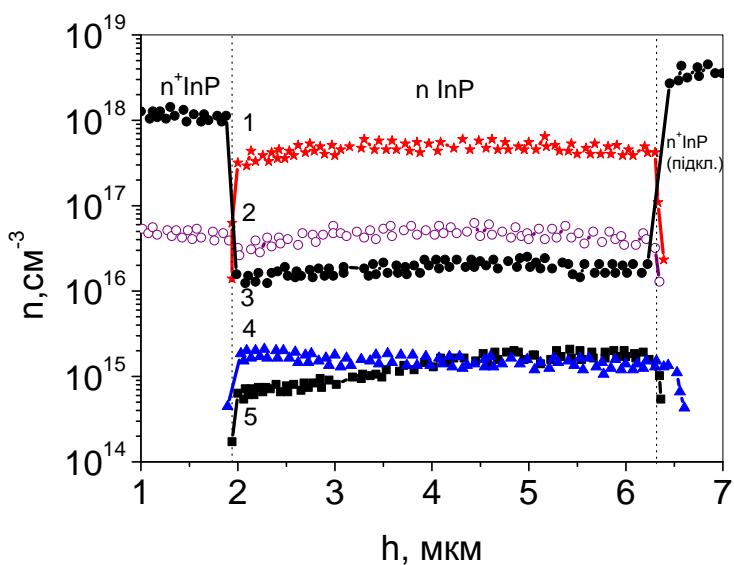


Рис. 13. Профілі розподілу легуючих хімічних елементів в епітаксійній структурі n^+-InP (підкладка) / $n-InP/n^+-InP/n^+-InP$, визначені методом ВІМС. Зразок ДГ- 11: 1- Al; 2- Si; 3 – Sn; 4- Yb. Зразок ДГ- 14: 5 – Yb.

за температурно-часовим графіком В (зразок ДГ-11), спостерігаємо спадання концентрації поблизу границі розділу активного та буферного шарів. Ефект зумовлений зменшенням коефіцієнтів сегрегації досліджуваних домішок внаслідок зниження швидкості кристалізації в три рази. Вплив на профіль розподілу електронів, відіграє також зменшення концентрації ітербію в активному шарі поблизу границі розділу з буферним шаром. Спадання концентрації ітербію до поверхні шару свідчить про те,

що його концентрація в рідкій фазі на границі розділу з підкладкою, знижується. Найбільш ймовірною причиною цього може бути взаємодія ітербію із фоновими домішками (елементи шостої групи та кремнієм) в розчині-розплаві з утворенням хімічних сполук, які обмежують його входження в епітаксійний шар.

У сукупності, ці фактори дозволяють отримати однорідний профіль розподілу електронів по товщині активного шару n -InP та різкі границі розділу в епітаксійній структурі для діодів Ганна.

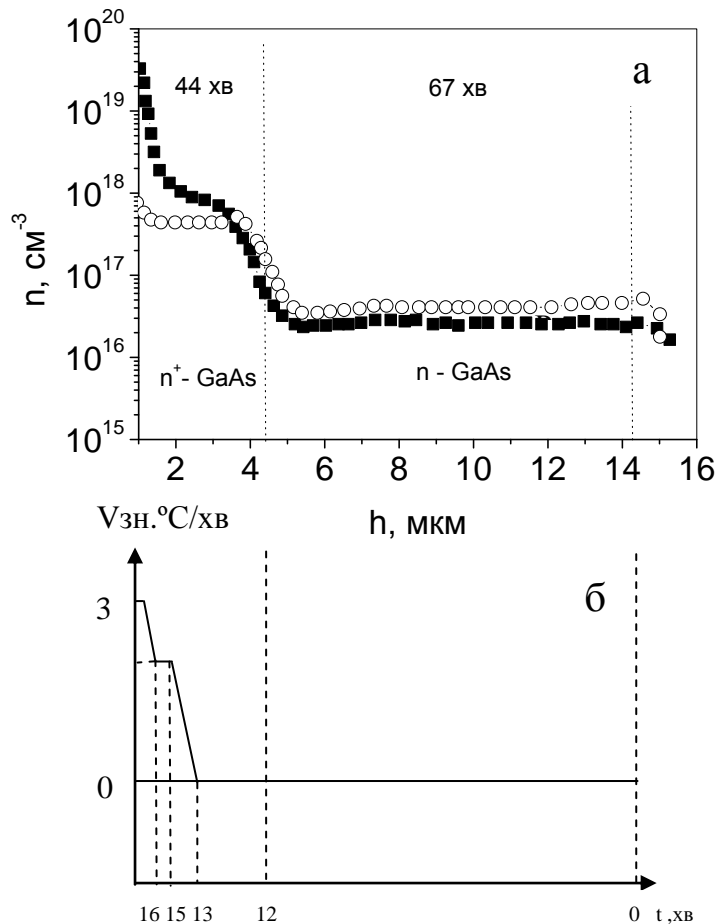


Рис. 14. Профілі розподілу концентрації носіїв заряду в двохшарових епітаксійних структурах n -GaAs:Te/GaAs:Yb:Al, отриманих (а): 1 - за фіксованої швидкості зниження температури; 2 - за модуляції швидкості зниження температури згідно приведеного температурно-часового графіка (б).

вводилась. Як видно з рис. 15, модуляція швидкості зниження температури при фіксованій кількості легуючої домішки у розплаві дозволяє формувати градієнтний профіль розподілу концентрації електронів в епітаксійному шарі n -GaAs.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Експериментально досліджено низку закономірностей формування профілів розподілу носіїв заряду в епітаксійних шарах GaAs, InP, InAs отриманих методом РФЕ під впливом легування ітербієм, алюмінієм, оловом, кремнієм, телуrom та регульованої зміни швидкості кристалізації. Встановлено

епітаксійній структурі для діодів Ганна. Розроблені технологічні режими кристалізації контактних багатошарових структур на основі GaAs методом низькотемпературної РФЕ із галієвих розчинів-розплавів, легованих Yb, Al та Te за модуляції швидкості зниження температури.

При кристалізації епітаксійного шару арсеніду галію, легованого телуrom в кількості 0,01 ат% методом РФЕ, в інтервалі температур 650 -530 °C за зміни швидкості зниження температури від 0,5 °C/hv до 2,5-3,3 °C/hv., на кінцевій стадії кристалізації, формується градієнтний розподіл концентрації електронів по товщині (рис. 14).

Додатково, під час формування сильно легованої поверхневої ділянки шару, легуюча домішка ні у розплав, ні через газову фазу не

технологічні режими формування структурно досконалих з високоякісною морфологією поверхні епітаксійних шарів GaAs(111A), AlGaAs(111A) методом МОС-гідридної епітаксії за модуляції газового потоку триметилгалію. Це в сукупності дало можливість розв'язати науково-прикладну задачу в галузі технічних наук – формування та модифікація електрофізичних властивостей епітаксійних шарів GaAs, InP, InAs і приладових структур методами рідиннофазної та МОС-гідридної епітаксії шляхом поєднання впливу модуляції технологічних параметрів кристалізації та контрольованого введення в технологічне середовище ізовалентних і легуючих домішок. Отримані результати дозволяють сформулювати наступні основні висновки дисертаційного дослідження:

1. Розроблені технологічні основи кристалізації епітаксійних шарів та структур GaAs(AlGaAs) на підкладках GaAs з кристалографічною орієнтацією (111)A методом МОС-гідридної епітаксії при пониженому тиску. Показано, що модуляція газового потоку елемента третьої групи при осадженні шарів GaAs та AlGaAs за низьких температур 580-610°C забезпечує близьке до стехіометричного співвідношення адсорбованих на поверхні підкладки атомів галію та арсену, стимулюючи формування високоякісної морфології поверхні без пірамідальних структурних дефектів.
2. Виконані експериментальні дослідження фазових рівноваг в системі In/Bi/As. Визначено лінії ліквідуса в квазібінарних системах Bi-InAs та In-InAs. Встановлено, що розчинність InAs у вісмутових розплавах при низьких температурах 500-550°C у 2,3, а при високих 750-800°C в 1,7 рази нижча, ніж в індієвих.
3. Магній, доданий у мікроконцентраціях (0,07-0,12 ат%) у вісмутів та індієві розплави, спричиняє ефект очистки шарів *n*-InAs, отримуваних методом РФЕ. Доведено, що зменшення концентрації електронів спричиняється очисткою епітаксійних структур від фонових неконтрольованих домішок внаслідок взаємодії магнію у розплаві із киснем, що підтверджується зростанням рухливості електронів.
4. Розроблені технологічні аспекти кристалізації контактних багатошарових структур на основі GaAs, легованих ізовалентними та донорними домішками з використанням методу низькотемпературної рідиннофазної епітаксії за модуляції швидкості зниження температури. Встановлено, що градієнтний розподіл концентрації електронів в контактному шарі із концентрацією електронів до 10^{19} см⁻³ на поверхні, формується завдяки зростанню коефіцієнта сегрегації телуру через кероване різке збільшення швидкості зниження температури охолодження. Доведено, що формування різкої границі концентрації електронів на межі розділу сильно легованого та слабо легованого шарів в двохшарових контактних системах на основі GaAs, досягається завдяки застосуванню олова, яке є донором, проте, виявляє слабкі амфотерні властивості при різкому зростанні швидкості зниження температури.
5. Епітаксійні шари InAs, кристалізовані з індієвих розчинів – розплавів легованих кремнієм в інтервалі температур 880-630°C володіють різним типом провідності, а профілі розподілу електронів та дірок суттєво

немонотонні, якщо вони формуються поблизу температури $800\pm 10^\circ\text{C}$. При зростанні кількості кремнію формується компенсована область, ширина якої визначається як концентрацією кремнію так і алюмінію у розчині-розплаві.

6. Розроблена технологія формування однорідного профілю розподілу концентрації електронів в активних некомпенсованих епітаксійних шарах InP методом рідиннофазної епітаксії, що поєднує модуляцію швидкості зниження температури із впливом ітербію та алюмінію на неконтрольовані домішки в розплаві індію. Показано, що зменшення швидкості зниження температури під час кристалізації шару InP знижує коефіцієнти сегрегації неконтрольованих домішок, а їх взаємодія з ітербієм і алюмінієм у розплаві знижує їх концентрацію в епітаксійних шарах. З іншого боку, взаємодія алюмінію із вакансіями галію спричиняє зменшення їх концентрації в шарах і як наслідок – обмежує кількість неконтрольованих атомів кремнію, які можуть займати вакансії галію, виявляючи при цьому донорні властивості.

Список цитованої літератури

1. Jordan A.S. Calculation of phase equilibria in the Ga – Bi and Ga – P – Bi systems based on a theory of regular associated solutions / A.S. Jordan // Metal Trans. B. – 1976. – V.7, №6. – P. 191-202.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вакив Н.М. Модуль солнечных батарей на основе соединений A_3B_5 с концентраторами солнечной энергии и системой теплоотвода / Н.М. Вакив, С.И. Круковский, Ю.Е. Николаенко, Р.С. Круковский, В.Р. Тымчишин, Н.Я. Сыворотка // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – № 2(86). – С. 10-14.
2. Вакив Н.М. Получение активных слоев InP в составе гетероструктур для диодов Ганна / Н.М. Вакив, С.И. Круковский, Д.М. Заячук, Ю.С. Михашук, Р.С. Круковский // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – № 3(87). – С. 50-53.
3. Вакив М.М. Експериментальне дослідження фазових рівноваг в системі Bi-InAs / М.М. Вакив, С.І. Круковський, Р.С. Круковський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Сер. «Електроніка». – 2011. – № 681. – С. 89-91.
4. Вакив М.М. Визначення температури інверсії типу провідності в епітаксійних шарах InAs, отриманих РФЕ з індієвих розплавів, легованих кремнієм / М.М. Вакив, Р.С. Круковський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Сер. «Електроніка». – 2012. – № 734. – С. 80-84.
5. Вакив М.М. Особливості впливу магнію на електрофізичні властивості шарів арсеніду індію, отриманих методом РФЕ / М.М. Вакив, Р.С. Круковський // Вісник Національного університету «Львівська політехніка»-Електроніка – 2013. – №764.– С. 80-84.
6. Вакив Н.М. Формирование резких границ раздела в эпитаксиальных структурах $p+\text{AlGaAs}/n\text{-GaAs}$ методом МОС-гидридной эпитаксии / Н.М. Вакив, С.И. Круковский, С.Ю. Ларкин, А.Ю. Авксентьев, Р.С. Круковский //

Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2014. – № 2-3. – С. 61-65.

7. Пат. на корисну модель № 50362 Україна. Спосіб виготовлення чистих епітаксійних шарів InAs / М.М. Ваків, С.І. Круковський, Ю.Е. Ніколаєнко, Р.С. Круковський. – Заявл. 10. 06. 2010.

8. Пат. на корисну модель № 55340 Україна. Перетворювач сонячної енергії / М.М. Ваків, С.І. Круковський, Ю.Е. Ніколаєнко, Р.С. Круковський, В.Р. Тимчишин, Н.Я. Сиворотка. – Заявл. 10. 12. 2010.

9. Пат. на корисну модель № 73666 Україна. Спосіб виготовлення епітаксійних шарів InP методом газотранспортних реакцій / М.М. Ваків, С.І. Круковський, Р.С. Круковський, Н.Я. Сиворотка. – Заявл. 10. 10. 2012.

10. Пат. на корисну модель № 73341 Україна. Спосіб отримання епітаксійної структури сонячного елемента / С.І. Круковський., Р.С. Круковський, С.Ю. Ларкін, Є.І. Новіков. – Заявл. 25. 09. 2012.

11. Ваків М.М. Властивості епітаксійних шарів арсеніду індію кристалізованих з індієвих розплавів / М.М. Ваків, С.І. Круковський, Р.С. Круковський // Сучасні інформаційні та електронні технології: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (Одеса, 24-28 травня 2010 р.). – Т. 1. – Одеса, 2010. – С. 264.

12. Ваків М.М. Дослідження фазових рівноваг в системі Bi-InSb / М.М. Ваків, Р.С. Круковський, С.І. Круковський // 14 відкрита наук.-техн. конф. Ін-ту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Нац. ун-ту «Львівська політехніка» з проблем електроніки: тез. доп. (Львів, 5-7 квітня 2011 р.). – Львів, 2011. – С. 15.

13. Ваків М.М. Формування шарів антимоніду індію *n*- та *p*-типу провідності рідиннофазною епітаксією / М.М. Ваків, С.І. Круковський, Р.С. Круковський // Сучасні інформаційні та електронні технології: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (Одеса, 23-27 травня 2011 р.). – Т. 1. – Одеса, 2011. – С. 287.

14. Ваків М.М. Вплив амфотерних домішок на електрофізичні властивості епітаксійних шарів InSb, отриманих рідинно фазною епітаксією / М.М. Ваків, Р.С. Круковський // Сучасні інформаційні та електронні технології: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (Одеса, 4-8 червня 2012 р.). – Т. 1. – Одеса, 2012. – С. 277.

15. Ларкін С.Ю. Отримання різких профілів легування методом МОС-гідридної епітаксії, в гетеросистемі *p*-GaAs(AlGaAs)*n*-GaAs / С.Ю. Ларкін, О.Ю. Авксентьєв, С.І. Круковський, Я.Я. Кость, Ю.С. Михащук, І.О. Мрихін, Р.С. Круковський // Актуальні проблеми прикладної фізики: матеріали 1 Міжнар. наук.-практ. конф. (Севастополь, 24-28 вересня 2012 р.). – Севастополь, 2012. – С. 110.

16. Круковський С.І. Оптимізація режимів формування активних областей світлодіодних гетероструктур AlInGaAsP/AlInP / С.І. Круковський, Ю.С. Михащук, І.О. Мрихін, Р.С. Круковський, І.Г. Васюник // Актуальні проблеми прикладної фізики: матеріали 1 Міжнар. наук.-практ. конф. (Севастополь, 24-28 вересня 2012 р.). – Севастополь, 2012. – С. 161.

17. Haiduchok V. Metal nanolayer formation on crystal faces with unlike electric charge / V. Haiduchok, R. Krukovskyi // 2 International conference on modern problems in physics of surfaces and nanostructures: book of abstracts (Yaroslavl, Russia, 22-23 мая.) – Yaroslavl, 2012. – P. 25-26.

18. Ларкін С.Ю. Особливості легування епітаксійних шарів GaAs та AlGaAs, вирощених на підкладках GaAs (111) методом МОС-гідридної епітаксії / С.Ю. Ларкін, О.Ю. Авксентьєв, М.М. Ваків, С.І. Круковський, Я.Я. Кость, Р.С. Круковський // Сучасні інформаційні та електронні технології: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (Одеса, 27-31 травня 2013 р.). – Т. 2. – Одеса, 2013. – С. 221-222.
19. Круковський Р.С. Вплив Yb на профілі розподілу концентрації основних носіїв в епітаксійних шарах InAs, отриманих РФЕ з індієвих та вісмутових розплавів/ Р.С. Круковський, М.М. Ваків // 6 Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників УНКФН-6: тез. доп. (Чернівці, 30 вересня – 4 жовтня 2013 р.). – Чернівці, 2013. – С. 193-194.
20. Krukovskiy S.I. Forming of high-quality GaAs/AlGaAs heterostructures using MOCVD technology / S.I. Krukovskiy, S.Y. Larkin, O.Y. Avksentev, Y.Y. Kost, S.Y. Myhashcuk, R.S. Krukovskiy // Symposium of nanostructured materials «Nano 2013»: book of abstracts (Rzeszow, Poland, 21-22 May 2013). – Rzeszow, 2013. – P. 60.
21. Ваків М.М. Особливості впливу магнію на електрофізичні властивості шарів арсеніду індію, отримуваних методом РФЕ / М.М. Ваків, Р.С. Круковський // 16 щорічна відкрита наук.-техн. конф. Ін-ту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Нац. ун-ту «Львівська політехніка» з проблем електроніки: тез. доп. (Львів, 2-4 квітня 2013 р.). – Львів, 2013. – С. 23.

АНОТАЦІЯ

Круковський Р.С. Модифікація гальваномагнітних властивостей багатошарових структур на основі GaAs, InP, InAs для елементів пристроїв електронної техніки. – на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.27.06 – технологія, обладнання та виробництво електронної техніки. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2015.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню спільного впливу ізовалентних і амфотерних домішок та модуляції параметрів технологічного процесу на гальваномагнітні параметри бінарних сполук GaAs, InP, InAs та їх твердих розчинів.

Розроблено і реалізовано технологічні основи кристалізації епітаксійних шарів та структур GaAs(AlGaAs) на підкладках GaAs з кристалографічною орієнтацією (111A) методом МОС-гідридної епітаксії при пониженому тиску. Показано, що модуляції газового потоку елемента третьої групи при осадженні шарів GaAs та AlGaAs за низьких температур 580-610°C забезпечує формування високоякісної морфології поверхні без пірамідальних структурних дефектів.

Розроблені технологічні аспекти кристалізації контактних багатошарових структур на основі GaAs легованих ізовалентними та донорними домішками з використанням методу низькотемпературної рідиннофазної епітаксії за модуляції швидкості зниження температури. Встановлено, що градієнтний розподіл електронів в контактному шарі із концентрацією електронів до $1 \cdot 10^{19}$ см⁻³ на поверхні формується завдяки зростанню коефіцієнта сегрегації телуру

через різке кероване збільшення швидкості зниження температури охолодження. Досліджено вплив магнію, доданого у мікроконцентраціях (0,07-0,12 ат%) у вісмутів та індієві розплави. Встановлено ефект очистки шарів n-InAs, отримуваних методом РФЕ із вісмутів та індієвих розплавів під впливом мікроконцентрацій акцепторної домішки Mg (0,07-0,12 ат%).

Встановлено існування точки інверсії провідності з p- на n- тип поблизу значення температури $800 \pm 10^\circ\text{C}$ в епітаксійному шарі InAs, кристалізованому в інтервалі температур $880-630^\circ\text{C}$ методом РФЕ із індієвого розчину-розплаву, легованого кремнієм Si (0,4–1,8 ат.%) та алюмінієм (0,4–1,8 ат.%). Розроблена технологія формування однорідного профілю розподілу концентрації електронів в активних некомпенсованих епітаксійних шарах InP методом рідиннофазної епітаксії, що поєднує модуляцію швидкості зниження температури із впливом ітербію та алюмінію на неконтрольовані домішки в розплаві індію.

Ключові слова: МОС-гідридна епітаксія, рідиннофазова епітаксія, комплексне легування, модуляція технологічних параметрів, рідкісноземельні елементи, ізовалентні елементи, амфотерні домішки, епітаксійні структури, інверсія провідності.

АННОТАЦІЯ

Круковский Р.С. Модификация гальваномагнитных свойств многослойных структур на основе GaAs, InP, InAs для элементов устройств электронной техники. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 - технология, оборудование и производство электронной техники. – Национальный университет «Львовская политехника» МОН Украины, Львов, 2015.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию совместного воздействия изовалентных и амфотерных примесей и модуляции параметров технологического процесса на гальваномагнитные свойства бинарных соединений GaAs, InP, InAs и их твердых растворов.

Разработаны и реализованы технологические основы кристаллизации эпитаксиальных слоев и структур GaAs (AlGaAs) на подложках GaAs с кристаллографической ориентацией (111A) методом МОС-гидридной эпитаксии при пониженном давлении и температурах $580-610^\circ\text{C}$.

Установлено существование точки инверсии проводимости с p на n-вблизи значения температуры $800 \pm 10^\circ\text{C}$ в эпитаксиальных слоях InAs кристаллизованных в интервале температур $880-630^\circ\text{C}$ методом ЖФЭ из индиевого раствора-расплава, легированного кремнием Si (0,4-1,8 ат.%) и алюминием (0,4-1,8 ат.%).

Разработана технология формирования однородного профиля распределения концентрации электронов в активных некомпенсированных эпитаксиальных слоях InP, методом жидкофазной эпитаксии, сочетающая модуляцию скорости снижения температуры с влиянием итербия и алюминия на неконтролируемые примеси в расплаве индия.

Установлено, что градиентное распределение электронов в эпитаксиальных слоях GaAs и структурах GaAs (AlGaAs) полученных методом

ЖФЭ из расплавов легированных изовалентными и донорными примесями формируется благодаря росту коэффициента сегрегации теллура из-за резкого управляемого увеличения скорости снижения температуры охлаждения от 0,5 ° С/мин до 2,5-3,3 ° С/мин на конечной стадии кристаллизации,

Ключевые слова: МОС-гидридная эпитаксия, жидкофазная эпитаксия, модуляция технологических параметров, редкоземельные элементы, изовалентные элементы, амфотерные примеси, эпитаксиальные структуры, инверсия проводимости.

ABSTRACT

Krukovsky R.S. Modification of galvanomagnetic properties of multilayer structures based on GaAs, InP, InAs for elements of electronic equipment devices. – Manuscript.

Dissertation for the scientific degree of candidate of technical sciences on specialty 05.27.06 - technology, equipment and production of electronic equipment. - National University "Lviv Polytechnic" Ministry of Education of Ukraine, Lviv, 2015.

The dissertation is dedicated to the experimental research of the common influence of isovalent and amphoteric impurities as well as modulation of parameters of technological process on galvanomagnetic parameters of GaAs, InP, InAs binary compounds and their solid solutions. Technological bases for crystallization of GaAs(AlGaAs) epitaxial layers and structures on GaAs substrates with crystallographic orientation (111A) using MOCVD method under reduced pressure have been developed and implemented. It is shown that modulation of gas flow of the third group element during deposition of GaAs and AlGaAs layers at low temperatures (580-610°C) provides forming of high-quality surface morphology without pyramidal structural defects. The technological aspects of crystallization of contact multilayer structures based on GaAs, doped by isovalent and donor impurities by liquid phase epitaxy method using low-temperature liquid-phase epitaxy with modulation of temperature reduction speed have been developed. It was found that the gradient distribution of electrons in contact layer with the concentration of electrons up to $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ on the surface is formed due to increasing of segregation coefficient of tellurium by sharp controlled increase in the speed of reducing of cooling temperature. The influence of magnesium, mixed in micro concentrations (0,07-0,12 at%) into bismuth and indium melts has been investigated. The purification effect of n-InAs layers, obtained by LPE method from bismuth and indium melts under the influence of micro concentrations of Mg acceptor impurity (0,07-0,12 at%) was found. The existence of conductivity inversion point from p- to n- type at $800 \pm 10^\circ\text{C}$ temperature rate in InAs epitaxial layer, crystallized in 880-630°C temperature range by LPE method from indium melt-solution, doped by Si (0,4–1,8 at.%) and Al (0,4–1,8 at.%) was found. The technology of forming homogeneous distribution profile of the electrons concentration in active uncompensated InP epitaxial layers using liquid-phase epitaxy method, combining the modulation of temperature reducing speed with the influence of ytterbium and aluminum on uncontrolled impurities in indium melt has been developed.

Key words: MOCVD epitaxy, liquid-phase epitaxy, complex doping, modulation of technological parameters, rare-earth elements, isovalent elements, amphoteric impurities, epitaxial structures, conductivity inversion.