

# Редкоземельные элементы в технологии соединений $A^{III}B^V$ и приборов на их основе

© А.Т. Гореленок<sup>†</sup>, А.В. Каманин, Н.М. Шмидт

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 февраля 2003 г. Принята к печати 4 февраля 2003 г.)

Обобщены результаты наших исследований по использованию редкоземельных элементов в жидкофазной эпитаксиальной технологии InP, InGaAsP, InGaAs, GaP и по созданию на их основе различных опто- и микроэлектронных приборов и структур, а также результаты по поверхностному геттерированию GaAs пленками редкоземельных элементов для получения высокоомного материала различного назначения.

## 1. Введение

Впервые об использовании редкоземельных элементов (РЗЭ) (лантаноидов) в технологии полупроводниковых материалов было сообщено в 1964 году [1]. Авторы этой работы применили легирование РЗЭ для повышения радиационной стойкости кремниевых солнечных батарей. В последующих работах было показано, что РЗЭ в кремнии ведут себя аналогично элементам III группы и являются акцепторами. Кроме того, в работе [2] было показано, что легирование кремния РЗЭ приводит к снижению концентрации углерода на 1–1.5 порядка, а легирование РЗЭ германия [3] приводит к снижению концентрации кислорода.

Первое предложение об использовании РЗЭ в соединениях  $A^{III}B^V$  было сделано в лаборатории Д.Н. Наследова ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР в 1967 г., когда авторы [4], пытаясь снизить фоновую концентрацию примесей в кристаллах GaP, выращенных из раствора–расплава, активизировали его лантаноидами. Однако они, по-видимому, использовали высокие концентрации РЗЭ в жидкой фазе и эффекта очистки не обнаружили; их кристаллы GaP имели *p*-тип проводимости и достаточно высокую концентрацию дырок.

Начало интенсивных исследований по использованию РЗЭ в технологии соединений  $A^{III}B^V$ , как при получении объемных монокристаллов [5], так и при выращивании эпитаксиальных слоев, относится к 80-м годам прошлого века [6]. Практически сразу сформировались две области применения РЗЭ.

Первая связана с введением этих примесей в высоких концентрациях ( $10^{17}$ – $10^{20}$  см<sup>-3</sup>) в монокристаллы соединений  $A^{III}B^V$ . В этом случае они ведут себя как изовалентные примеси, замещая в решетке кристалла элементы III группы. Присутствие в матрице соединений  $A^{III}B^V$  РЗЭ обеспечивает внутрицентровую люминесценцию в области 1.0 и 1.54 мкм [7–12]. Этот эффект в последние годы интенсивно исследуется и в кремниевой матрице с целью создания излучателей инфракрасного диапазона.

Вторая область применения связана с введением РЗЭ в раствор–расплав в малых концентрациях как при

выращивании объемных кристаллов [5], так и эпитаксиальных слоев [6]. В этом случае они выступают в роли геттеров фоновых примесей, обеспечивая очистку растущего монокристалла или эпитаксиального слоя.

Впервые об эффекте очистки соединений  $A^{III}B^V$  на примере InP и InGaAs при легировании растворов–расплавов La или Mg сообщалось в работе [13], где был получен InP с концентрацией электронов  $n = 10^{16}$  см<sup>-3</sup> и InGaAs с  $n = 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, но данных о величине подвижности не приводилось, так как она, видимо, была низкой. В этой работе отмечалось, что очистка материала происходит главным образом от примесей III группы, за счет образования тугоплавких халькогенидов, которые выпадают в шлак в жидкой фазе и не входят в твердую фазу.

Об эффекте глубокой очистки InP и изопериодических с ним твердых растворов (ТР) InGaAsP в процессе жидкофазной эпитаксии (LPE) при легировании РЗЭ впервые было сообщено нами в 1983 г. [14,15]. Концентрация электронов в слоях была снижена до  $\sim 10^{13}$  см<sup>-3</sup>, а их подвижность достигала  $6.5 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/(В·с) для InP и  $10^5$  см<sup>2</sup>/(В·с) для InGaAs при 77 К. Позднее эти результаты были воспроизведены в работе [16] в 1986 г.

Далее обобщены результаты по поведению РЗЭ в жидкой и твердой фазах в процессе LPE, электрические свойства чистого и легированного материала, люминесцентные свойства чистого материала и его спектры фотовозбуждения, свойства структур с двумерным электронным газом, МДП структур, барьеров Шоттки, фоторезисторов, *pin*-фотодиодов, полевых транзисторов (как вертикальных, так и с затвором Шоттки), светодиодов на основе GaP, диодов Ганна, а также результаты по поверхностному геттерированию GaAs пленками РЗЭ.

## 2. Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои InP, InGaAsP, InGaAs и GaP, а также структуры на их основе выращивались методом LPE в атмосфере чистого (< 0.01 ppm) водорода в графитовых кассетах сдвигового типа на подложках InP:Fe, InP:Sn и GaP:Sn ориентации (100). РЗЭ (Y, Nd, Gd, Ho, Yb и др.) помещались вместе с In и Ga в кассету. Чистота РЗЭ была 3N, а Ga

<sup>†</sup> E-mail: algor@mail.ioffe.ru

и In — 5N и 6N. Концентрация РЗЭ в жидкой фазе варьировалась в пределах 0.001–0.1 ат%. Эпитаксиальный рост InP, InGaAs(P) осуществлялся при 645°C, а GaP — при 860°C, температура пересыщения раствора–расплава по фосфору  $\Delta T \approx 5$  град, скорость охлаждения системы  $\sim 0.5$  град/мин. В качестве доноров использовались Si, Ge, Sn, S, Se, Te, а акцепторов — Mg и Cd.

Исходным материалом для поверхностного геттерирования был GaAs, полученный методом Чохральского [17] из Ga и As чистотой 7N, с  $n = (1-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $1500-2000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при 300 K, толщина пластин ориентации (111) составляла 1.6 мм. Эти пластины вакуумным термическим напылением покрывались пленкой иттрия с одной или обеих сторон толщиной  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . Затем такие пластины подвергались термообработке в атмосфере чистого водорода при температурах 700 или 800°C в течение 0.25–0.5 ч. После термообработки пленки Y удалялись плазменным травлением [18].

Для определения концентрации и подвижности носителей заряда использовалась стандартная методика измерения эффекта Холла. Рентгенодифракционные исследования проводились с помощью двухкристального спектрометра, концентрационные профили — с помощью электролитического C–V-профилометра [18]. Количественные оценки содержания атомов РЗЭ проводились с помощью ионного микроанализатора IMS-4F. Спектры люминесценции и фотозвуждения также исследовались по стандартным методикам.

### 3. Особенности поведения РЗЭ при жидкофазной эпитаксии InP и InGaAs(P)

В первых наших экспериментах по выращиванию слоев InP методом LPE из растворов–расплавов, легированных РЗЭ, было обнаружено, что добавление РЗЭ в раствор–расплав увеличивает растворимость In [6]. Исследование влияния концентрации РЗЭ в растворах–расплавах на растворимость InP в In или In-Ga-As проводилось по потере веса подложки InP. На рис. 1 приведены зависимости растворимости фосфора от составов жидкой фазы растворов–расплавов, обеспечивающих получение твердых растворов InGaAsP с соответствующим  $\lambda_g$  при различных концентрациях Но в растворах–расплавах;  $\lambda_g$  — длина волны, соответствующая ширине запрещенной зоны твердого раствора  $E_g$ .

Из рис. 1 видно, что по мере увеличения в растворе–расплаве содержания фосфора и гольмия растворимость InP в расплавах увеличивается. Этот факт может быть объяснен образованием в растворе–расплаве высокотемпературных соединений P с Но (HoP) и выпадением их в шлак. Образовавшийся дефицит фосфора в растворе–расплаве компенсируется за счет растворения подложки, и, таким образом, устанавливается равновесие в системе In-P(In-Ga-As-P)(ж)–(подложка InP). Такое объяснение хорошо согласуется с тем, что энтальпия

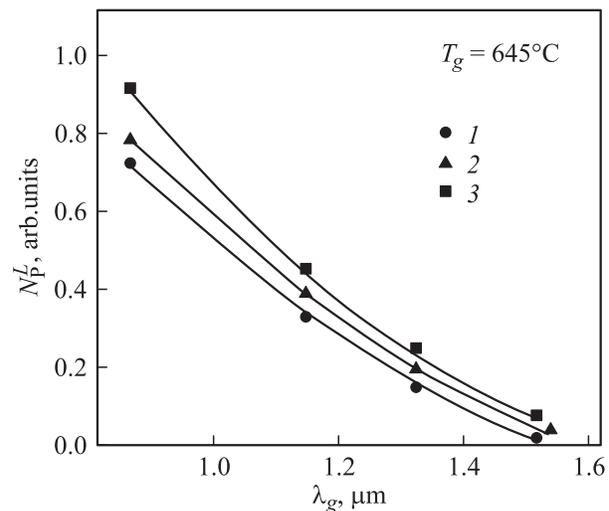


Рис. 1. Растворимость фосфора ( $N_P^L$ ) в жидких фазах твердого раствора различного состава, соответствующих разным значениям  $\lambda_g$  для концентраций  $H_{\text{Ho}}^L$  в ат%: 1 — 0, 2 — 0.01, 3 — 0.1.  $T_g$  — температура роста.

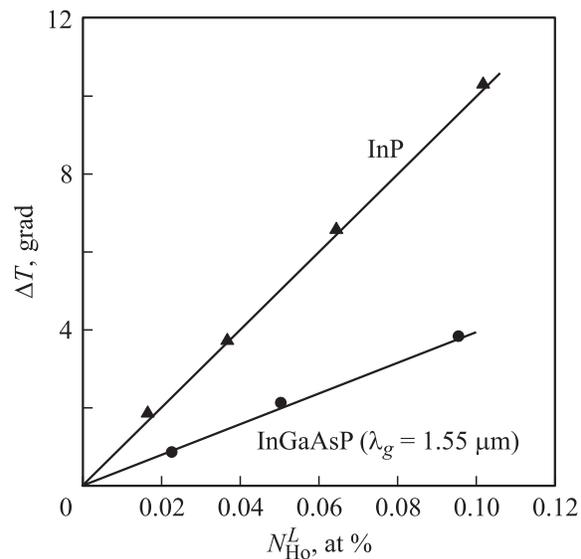


Рис. 2. Зависимость степени пересыщения раствора–расплава  $\Delta T$  по фосфору от содержания Но в жидкой фазе ( $N_{\text{Ho}}^L$ ) для InP и InGaAsP.

образования InP много меньше энтальпии образования соединений пятой группы с РЗЭ [19].

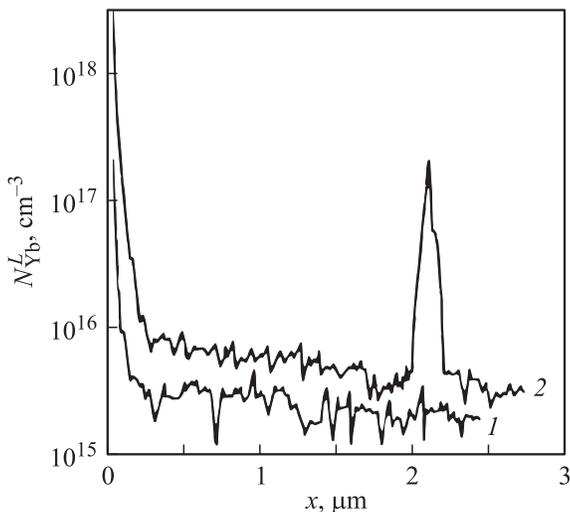
На рис. 2 приведена зависимость величины пересыщения раствора–расплава по фосфору, которое снимается при легировании растворов–расплавов Но для In-P и In-Ga-As-P, соответствующем  $\lambda_g = 1.55 \text{ мкм}$ . Видно, что с уменьшением содержания фосфора в расплаве этот эффект уменьшается. Следует заметить, что с этим фактом необходимо считаться при выращивании многослойных приборных структур, чтобы избежать подтравливания предыдущего слоя при наращивании последующего. Практически аналогичные зависимости были получены

при легировании растворов–расплавов и другими РЗЭ, в частности Yb, Gd и Dy.

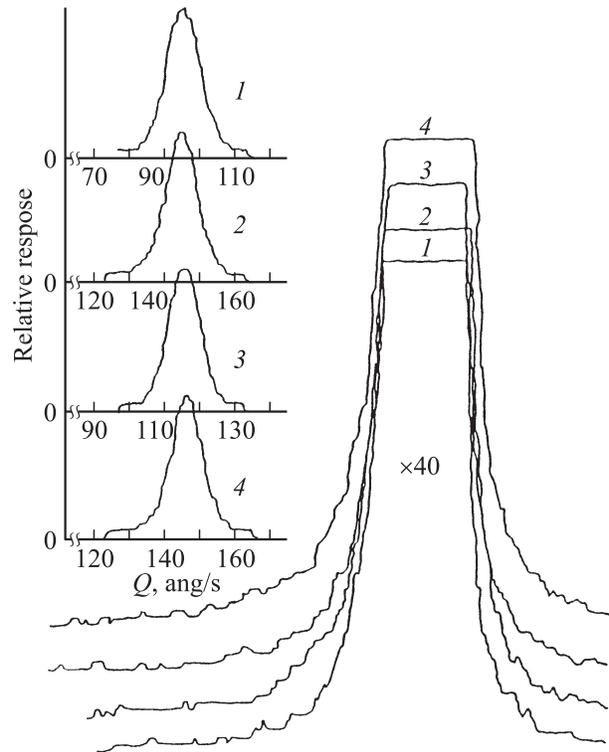
В твердой фазе наблюдается следующая ситуация. Если концентрация РЗЭ в жидкой фазе  $N_{\text{REE}}^L$  изменяется в пределах 0–0.005 ат%, то эпитаксиальные слои InP, как правило, однородны по толщине и площади, а при  $N_{\text{REE}}^L \gtrsim 0.005$  ат% в слоях появляются включения второй фазы [20], которые представляют собой соединения фосфора, кислорода и элементов I группы с РЗЭ. Резкий рост плотности включений ( $10^4 \text{ см}^{-2}$ ) наблюдается при  $N_{\text{REE}}^L \gtrsim 0.01$  ат%. Размеры включений составляют 5–200 мкм, в зависимости от  $N_{\text{REE}}^L$ .

Количественная оценка содержания атомов Yb в эпитаксиальных слоях InP, выполненная с помощью масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС) на масс-спектрометре IMS-3F (CAMERA), представлена на рис. 3. Из рисунка видно, что при малых концентрациях Yb в жидкой фазе наблюдается однородный концентрационный профиль (кривая 1), а при  $N_{\text{Yb}}^L = 0.01$  ат% (кривая 2) около границы раздела слой–подложка наблюдается пик концентрации атомов Yb, который, возможно, связан с включением второй фазы либо обычно наблюдаемым накоплением примесей на границе раздела. Возрастание концентрации атомов у поверхности слоя относится к погрешности методики ВИМС [21]. Из рис. 3 видно, что концентрация атомов Yb в однородных образцах не превышает чувствительности метода, составляющего  $(2-4) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Оценка коэффициента распределения Yb в InP по этим данным показывает, что он не превышает  $10^{-4}$ , в отличие от значений  $(4-8) \cdot 10^{-2}$ , полученных в работе [22] для Dy, Gd и Sm в GaAs.

Исследования влияния  $N_{\text{Dy}}^L$  на величину несоответствия параметра решетки слоя и подложки InP (рис. 4) показали, что параметр решетки слоя при введении Dy в жидкую фазу в диапазоне  $N_{\text{Dy}}^L = 0-0.015$  ат% не



**Рис. 3.** ВИМС профили Yb в эпитаксиальных слоях InP при различном содержании Yb в жидкой фазе в ат%: 1 — 0.001, 2 — 0.01.



**Рис. 4.** Дифрактограммы слоев InP для концентраций  $N_{\text{Dy}}^L$  в ат%: 1 — 0, 2 — 0.007, 3 — 0.01, 4 — 0.015.

изменяется. Этот факт может также свидетельствовать о том, что концентрация атомов РЗЭ в твердой фазе незначительна (на уровне  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ). Исследования комбинационного рассеяния света InP:РЗЭ также свидетельствуют об отсутствии искажений решетки [23].

#### 4. Механизм очистки эпитаксиальных слоев InP и InGaAs(P) при легировании РЗЭ

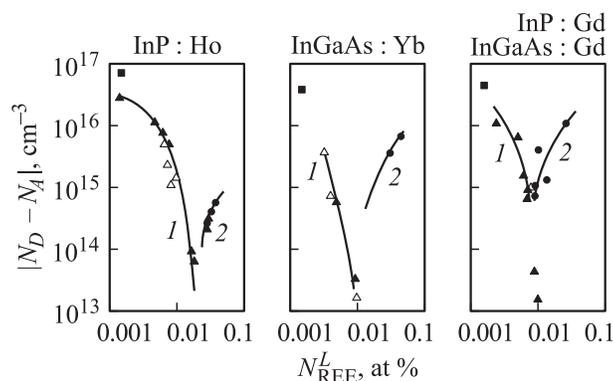
В большинстве своем атомы РЗЭ в InP в процессе LPE замещают атомы индия и ведут себя как изоэлектронные примеси [9], и эффект легирования РЗЭ сводится в основном к очистке материала. Наши исследования по легированию InP и InGaAs(P) различными РЗЭ при LPE показали, что по мере увеличения концентрации атомов РЗЭ в жидкой фазе [6] концентрация носителей тока в слоях, равная  $N_D - N_A$ , вначале уменьшается (рис. 5), затем происходит инверсия типа проводимости. Большой разброс в концентрациях РЗЭ, при которых происходит инверсия типа проводимости, связан как с различной химической активностью РЗЭ и их чистотой, так и чистотой исходных компонент раствора–расплава (различным донорным и акцепторным фоном), графитовых кассет и точкой росы водорода.

Для выяснения механизма взаимодействия РЗЭ с фоновыми примесями были проведены эксперименты по совместному легированию раствора–расплава In-P РЗЭ

**Таблица 1.** Совместное легирование твердых растворов InGaAsP примесями Yb + Mg и Yb + Cd

Твердые растворы	Акцепторы		Yb, at%	Характеристики при 300 К	
	Примесь	at%		$p, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$
In <sub>0.77</sub> Ga <sub>0.23</sub> As <sub>0.48</sub> P <sub>0.52</sub>	Mg	0.05	0	3.5	185
In <sub>0.77</sub> Ga <sub>0.23</sub> As <sub>0.48</sub> P <sub>0.52</sub>	-//-	0.05	0.01	4.1	230
In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As	Mg	0.05	0	1.8	140
In <sub>0.53</sub> Ga <sub>0.47</sub> As	-//-	0.05	0.01	6.5	150
In <sub>0.54</sub> Ga <sub>0.46</sub> As <sub>0.92</sub> P <sub>0.08</sub>	Mg	0.05	0	2.0	100
In <sub>0.54</sub> Ga <sub>0.46</sub> As <sub>0.92</sub> P <sub>0.08</sub>	-//-	0.05	0.01	4.5	110
In <sub>0.54</sub> Ga <sub>0.46</sub> As <sub>0.92</sub> P <sub>0.08</sub>	Cd	1.0	0	$4.1 \cdot 10^{-2}$	76
In <sub>0.54</sub> Ga <sub>0.46</sub> As <sub>0.92</sub> P <sub>0.08</sub>	-//-	2.0	0.08	$3.1 \cdot 10^{-1}$	47

и донорами IV (Si, Ge, Sn) и VI (S, Te, Se) групп [24], а также акцепторами II группы (Mg, Cd) [6]. При этом концентрация доноров в жидкую фазу вводилась такая, чтобы концентрация электронов в слоях была  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , т.е. более чем на порядок выше обычной фоновой концентрации. Затем, не изменяя содержания доноров, в раствор–расплав добавлялось различное количество Dy.



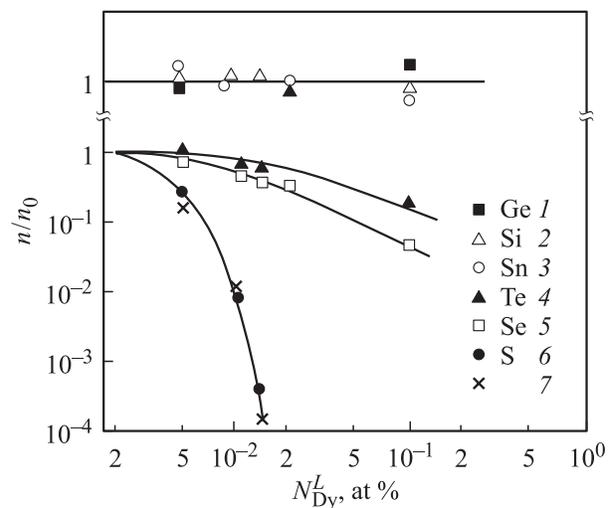
**Рис. 5.** Концентрация  $N_D - N_A$  в эпитаксиальных слоях в зависимости от содержания РЗЭ в жидкой фазе ( $N_{\text{REE}}^L$ ): 1 —  $n$ -тип, 2 —  $p$ -тип. Символом „квадрат“ обозначена фоновая концентрация.

Результаты этих исследований представлены на рис. 6. Здесь показана относительная концентрация электронов в слоях в зависимости от содержания Dy в растворе–расплаве. В качестве нормировочного параметра использована концентрация  $n_0$  в слоях, не легированных РЗЭ. Из рис. 6 видно, что концентрация электронов, а следовательно, и доноров в слоях, легированных элементами IV группы, слабо изменяется при добавлении Dy в раствор–расплав. В случае же легирования InP донорами VI группы добавление Dy приводит к существенному уменьшению (на порядок и более) концентрации доноров в твердой фазе. Это уменьшение тем сильнее, чем меньше атомный вес донора и чем выше его химическая активность. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют, на наш взгляд, о том, что в растворе–расплаве при добавлении РЗЭ

происходит химическая реакция донор + РЗЭ с образованием в основном халькогенидов редкоземельных элементов. В рамки этой модели укладывается известный факт, что легирование РЗЭ вызывает „сток“ кислорода [25]. Действительно, кислород относится к VI группе, причем обладает наименьшим атомным весом. Поэтому добавление РЗЭ в раствор–расплав приводит к интенсивному связыванию кислорода и предотвращению его попадания в твердую фазу.

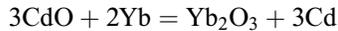
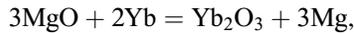
На рис. 6 крестиками показана зависимость концентрации электронов в слоях InP:Dy без дополнительного добавления доноров в раствор–расплав. Видно, что эта кривая совпадает с кривой, полученной для образцов, дополнительно легированных серой. Этот факт позволяет утверждать, что в исследованных слоях InP основными фоновыми примесями являются S и O<sub>2</sub>. Это совпадает с нашими результатами исследования спектров фотовозбуждения мелких доноров [26].

Результаты по совместному легированию Yb + Mg и Yb + Cd представлены в табл. 1. Из данных табли-



**Рис. 6.** Зависимости относительной концентрации электронов в эпитаксиальных слоях InP при совместном легировании элементами IV группы (1 — Ge, 2 — Si, 3 — Sn) и VI группы (4 — Te, 5 — Se, 6 — S) от содержания Dy в жидкой фазе; 7 — легирование жидкой фазы только Dy.

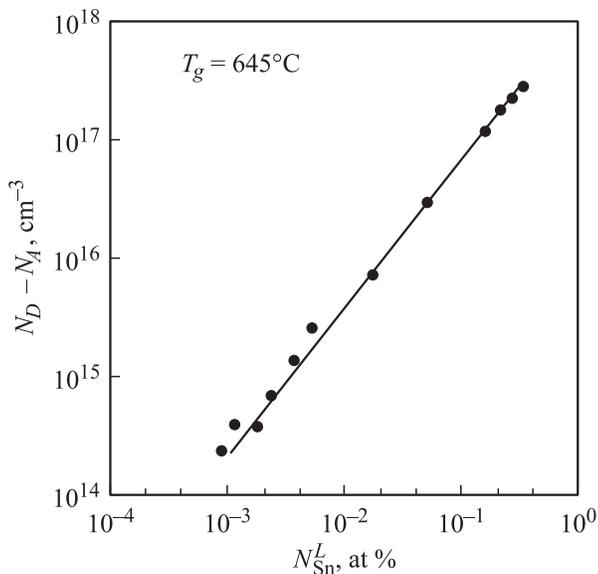
цы видно, что в отличие от совместного легирования донор + РЗЭ, в случае совместного легирования акцептор + РЗЭ, концентрация носителей не только не снижается, а, наоборот, увеличивается. Этот факт свидетельствует о том, что в жидкой фазе РЗЭ практически не вступают в реакцию с Cd и Mg, как в случае с донорами IV группы. Рост концентрации дырок в слоях при совместном легировании акцептор + РЗЭ, по-видимому, обусловлен раскислением акцепторов РЗЭ, что приводит к увеличению их концентрации в жидкой фазе, по реакциям



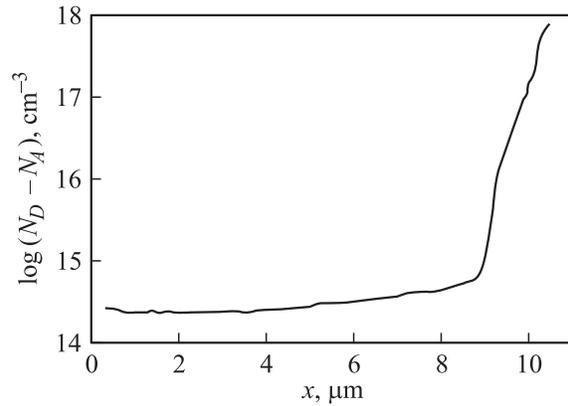
и, соответственно, к росту концентрации дырок. Это явление полезно использовать при создании контактных слоев в приборных структурах.

Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что механизм очистки материала при легировании раствора–расплава РЗЭ происходит за счет взаимодействия РЗЭ главным образом с элементами VI группы путем образования высокотемпературных халькогенидных соединений, которые в жидкой фазе выпадают в шлак и не входят в твердую фазу, что приводит к снижению донорного фона на несколько порядков. В случае, когда концентрация фоновых доноров в слоях становится ниже концентрации фоновых акцепторов, происходит инверсия типа проводимости (рис. 5). При этом концентрация РЗЭ в твердой фазе не превышает  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  (рис. 3) и не приводит к деформации кристаллической решетки (рис. 4).

В заключение этого раздела отметим, что, поскольку акцепторный фон в исходных материалах при формиро-



**Рис. 7.** Зависимость концентрации  $N_D - N_A$  в эпитаксиальных слоях InGaAsP от концентрации Sn в жидкой фазе при постоянной концентрации Dy  $N_{\text{Dy}}^L = 0.006 \text{ ат\%}$ .  $T_g$  — температура роста.



**Рис. 8.** Типичный концентрационный профиль электронов в эпитаксиальном слое InGaAs:Dy + Sn,  $N_{\text{Dy}}^L = 0.006 \text{ ат\%}$ ,  $N_{\text{Sn}}^L = 0.001 \text{ ат\%}$ .

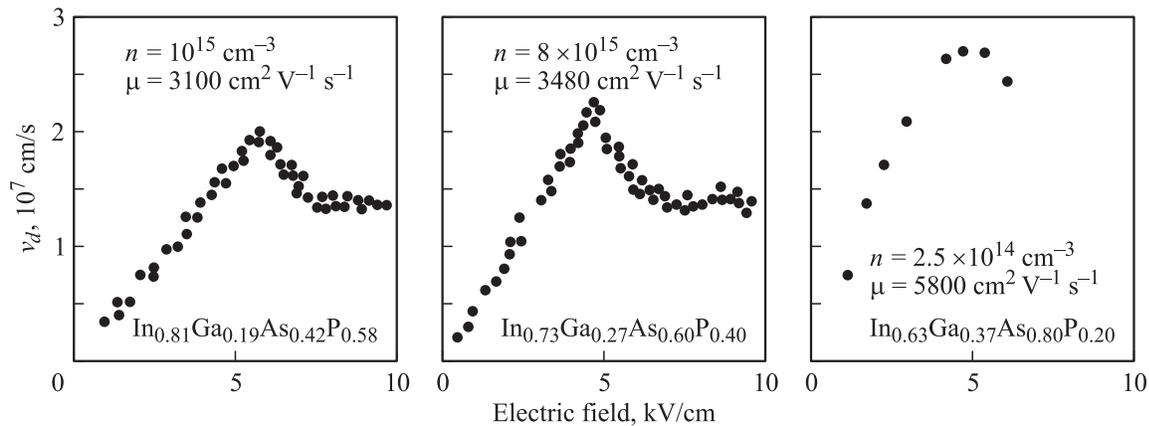
вании жидкой фазы может изменяться, это приводит к невоспроизводимости концентрации носителей в слоях от содержания РЗЭ в растворе–расплаве. Для того чтобы повысить воспроизводимость результатов, нами было предложено использовать совместное легирование РЗЭ + Sn [6], учитывая, что Sn в жидкой фазе практически не вступает в химическую реакцию с РЗЭ. Таким образом, вводя в жидкую фазу такое количество РЗЭ, чтобы заведомо выполнить условие  $N_A > N_D$ , затем дозированием концентрации Sn в растворе–расплаве возможно управлять концентрацией электронов в эпитаксиальных слоях.

Результаты этих исследований приведены на рис. 7, где проиллюстрировано управление концентрацией электронов в слоях InGaAs в пределах от  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при концентрации Dy в растворе–расплаве 0.006 ат% и изменении концентрации Sn в жидкой фазе от 0.001 до 0.4 ат%. Типичный профиль концентрации электронов в эпитаксиальном слое InGaAs (Dy + Sn) приведен на рис. 8.

Такая необходимость управления концентрацией электронов возникает, например, при создании фотоприемных приборов, полевых транзисторов и структур с двумерным электронным газом, которые будут рассмотрены в последующих разделах.

## 5. Электрические и оптические свойства эпитаксиальных слоев InP и InGaAs(P), легированных РЗЭ

Детальный анализ температурной зависимости холловской подвижности электронов в слоях InP и InGaAs(P) рассмотрен нами в [24]. При этом легирование РЗЭ позволяет снизить концентрацию электронов в слоях до  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$  как в InP, так и в InGaAs. Подвижность электронов в InGaAs при 300 К достигает  $1.54 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , а при 77 К — до  $10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , а для InP — до  $7 \cdot 10^4 - 10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [6].



**Рис. 9.** Зависимость дрейфовой скорости ( $v_d$ ) электронов от электрического поля ( $E$ ) для различных составов твердых растворов InGaAsP (300 К).

### 5.1. Время жизни неосновных носителей заряда

Определение времени жизни неосновных носителей заряда ( $\tau_p$ ) в  $n^0$ -InGaAs осуществлялось по диффузионной составляющей темнового тока обратного смещенного  $p$ - $n$ -перехода, изготовленного на основе этого материала [27]. Диффузионная составляющая темнового тока экспериментально определялась из температурной зависимости обратного тока при малых напряжениях смещения  $\sim 0.1$  В в температурном интервале 300–400 К. Оказалось, что  $\tau_p$  в слоях InGaAs, полученных посредством длительного отжига раствора–расплава в атмосфере водорода без РЗЭ, составляло  $\sim 300$  нс и достигало 10 мкс для материала, полученного с использованием РЗЭ. Таким образом, легирование раствора–расплава РЗЭ позволяет существенно увеличить время жизни неосновных носителей заряда до  $\sim 10$  мкс в InGaAs ( $E_g = 0.73$  эВ) и InGaAsP ( $E_g = 0.8$  эВ). Это, по-видимому, обусловлено тем, что РЗЭ приводят не только к снижению концентрации мелких фоновых донорных примесей, но и примесей, дающих в этих материалах глубокие центры.

### 5.2. Дрейфовая скорость электронов

Известно, что предельное быстродействие полевых приборов ограничивается не только подвижностью, но и дрейфовой скоростью ( $v_d$ ) носителей заряда. Поэтому представлялось интересным установить полевую зависимость  $v_d$  в твердых растворах InGaAsP, полученных при легировании растворов–расплавов РЗЭ. Для определения  $v_d(E)$  использовалась методика измерения вольт-амперных характеристик на установке с оптоэлектронным стробированием сверхкоротких электрических импульсов с временным разрешением 25 пс [28] и  $\sim 10$  пс [29]. Зависимость  $v_d(E)$  рассчитывалась по

формуле

$$v_d(E) = I(E)/en_0s,$$

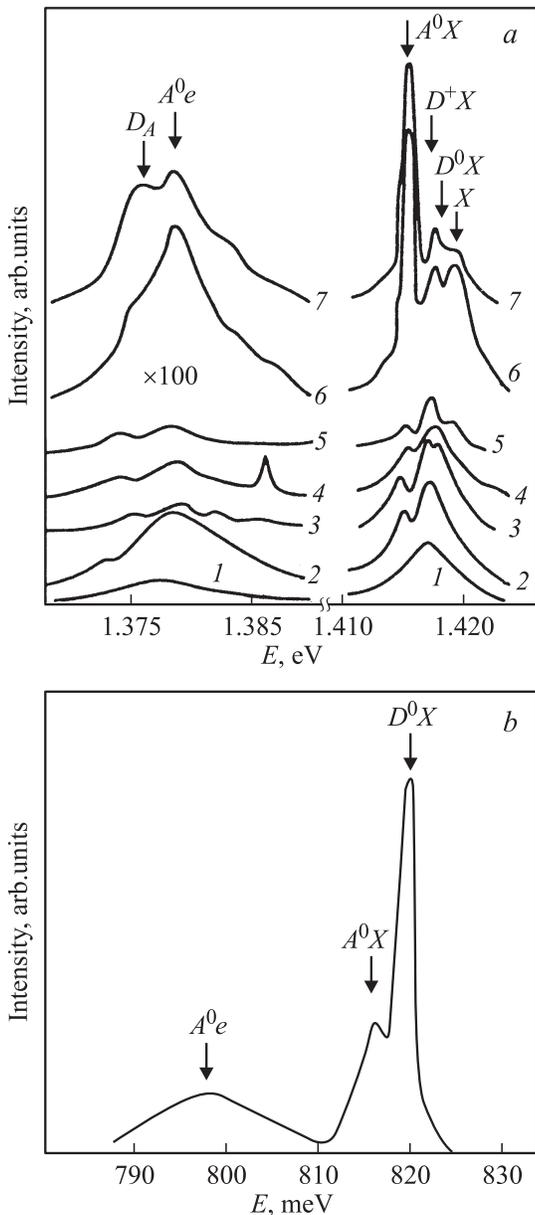
где  $E$  — электрическое поле,  $e$  — заряд электрона,  $n_0$  — концентрация электронов,  $s$  — поперечное сечение образца,  $I$  — ток через образец.

На рис. 9 представлены зависимости  $v_d$  для твердых растворов InGaAsP различных составов. Максимальной дрейфовой скоростью  $2.8 \cdot 10^7$  см/с обладает тройной твердый раствор In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As, для которого экспериментальная зависимость  $v_d(E)$  хорошо согласуется с рассчитанной методом Монте-Карло [29]. Полученные высокие значения  $v_d$  свидетельствуют о высоком совершенстве материала и его эффективной очистке при использовании РЗЭ для легирования растворов–расплавов. Следует отметить также, что полученная зависимость  $v_d$  для InGaAs выше, чем для GaAs, а следовательно, полевые приборы на основе InGaAs должны иметь более высокое быстродействие, чем на основе GaAs.

### 5.3. Низкотемпературная краевая фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции InP и InGaAs исследовались при возбуждении гелий-неоновым лазером при 2 К. Низкотемпературная краевая фотолюминесценция позволяет судить о степени чистоты материала. Спектры излучения нелегированных слоев  $n$ -InP и  $n$ -InGaAs с  $n \approx 10^{16}$  см<sup>-3</sup> состояли из краевой полосы 1.415–1.418 эВ для InP и 0.81–0.82 эВ для InGaAs, а также слабой (более чем в 100 раз слабее краевой) примесной полосы, обусловленной донорно-акцепторной рекомбинацией. Краевая полоса InP имела полуширину 6–8 мэВ, а для InGaAs — 8–10 мэВ, которые были обусловлены рекомбинацией из состояний свободных и связанных экситонов, уширенных за счет влияния хаотического электрического поля фоновых примесей (рис. 10). Введение в раствор–расплавы относительно малого количества РЗЭ (не более 0.001 ат%) приво-

дило к сужению линии нейтрального экситон-донорного комплекса  $D^0X$ , доминирующей в спектре, и к появлению линии экситона, связанного на нейтральном акцепторе  $A^0X$ . В относительно слабой длинноволновой части спектра происходит возрастание интенсивности полосы  $A^0e$ , отвечающей рекомбинации свободных электронов на мелких акцепторах. При этом происходит возрастание подвижности при 77 К до величин, вдвое превышающих исходные значения (без добавки РЗЭ) и приближающихся к значениям для весьма чистых образцов. Дальнейшее увеличение уровня легирования раствора–расплава РЗЭ (рис. 10) также приводит к существенным изменениям в спектрах люминесценции.



**Рис. 10.** Спектры низкотемпературной краевой фотолюминесценции: *a* — InP с различным содержанием  $N_{\text{Gd}}^L$ , ат%: 1 — 0, 2 — 0.001, 3 — 0.004, 4 — 0.007, 5 — 0.009, 6 — 0.01, 7 — 0.02; *b* — InGaAs с  $N_{\text{Gd}}^L = 0.06$  ат%.

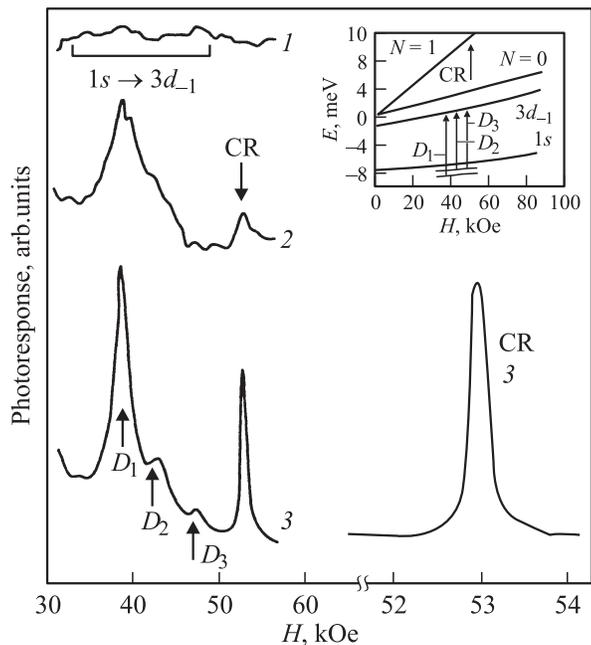
При 0.01%-м содержании Gd в расплаве резко возрастает интенсивность линии  $A^0X$ , а слабая ступенька  $X$ , обусловленная излучением свободного экситона, вырастает в линию, превышающую по интенсивности  $D^0X$ . При этом увеличивается интегральная интенсивность всей экситонной части спектра и полосы  $A^0e$ . Последующий рост содержания Gd (0.01–0.03 ат%) вызывает заметное гашение линий  $D^0X$  и  $X$  при продолжающемся увеличении интенсивности  $A^0e$  и  $A^0X$ . Подвижность носителей в таких образцах оказывается уже значительно меньше исходной. Эволюция спектров люминесценции InP при увеличении концентрации РЗЭ в растворе–расплаве приводит к последовательному получению материала [11]: более чистого, чем исходный нелегированный InP; компенсированного, высокоомного и чистого материала *p*-типа. Аналогичная эволюция спектров люминесценции имеет место и для InGaAs. На рис. 10, *b* приведен типичный спектр люминесценции *n*-InGaAs с  $n = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Видно, что в спектре доминирует линия экситон-донорного комплекса  $D^0X$  с полушириной 2.5 мэВ и линии  $A^0X$  и  $A^0e$ . Таким образом, спектры фотолюминесценции InP и InGaAs свидетельствуют об очистке материала при легировании раствора–расплава РЗЭ, приводящей к снижению внутреннего хаотического поля заряженных примесных центров, что обуславливает появление тонкой экситонной структуры спектров.

#### 5.4. Спектры фотовозбуждения

Измерения спектров фотовозбуждения проводились на субмиллиметровом лазерном магнитоспектрометре высокого разрешения ( $\sim 1 \text{ мкэВ}$ ). Источником излучения служил субмиллиметровый лазер на парах  $\text{CH}_3\text{OH}$  с оптической накачкой  $\text{CO}_2$ -лазера. Спектры фотопроводимости записывались на фиксированных частотах излучения лазера разверткой магнитного поля ( $\mathbf{H}$ ) при 4.2 К в геометрии Фогта ( $\mathbf{q} \perp \mathbf{H}$ ,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор излучения). Для повышения чувствительности спектры регистрировались при дополнительной подсветке из области фундаментального поглощения, интенсивность которой была постоянной [30].

Объектом исследования служили эпитаксиальные слои InP, полученные при легировании раствора–расплава Yb или Gd, концентрация электронов в которых была  $(0.2\text{--}2.0) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и подвижность  $(4\text{--}7) \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при 77 К.

На рис. 11 показан фотоотклик, соответствующий переходу  $1s\text{--}3d_{-1}$ , и циклотронный резонанс (CR). В спектре 1 для образца с содержанием Gd в жидкой фазе 0.001 ат% и времени отжига раствора–расплава 1 ч резонансные линии отсутствуют. В спектрах 2 и 3 удаётся разрешить три линии, соответствующие возбуждению трех доноров, и линию CR. Ход уровней  $1s$  и  $3d_{-1}$  в магнитном поле показан на вставке по данным расчетов [31], выполненных в приближении эффективной массы. В расчете использовалось значение эффективной



**Рис. 11.** Спектры фотовозбуждения переходов  $1s-3d_{-1}$  и циклотронный резонанс на длине волны  $\lambda = 1.6$  мкм для образцов с концентраций Gd или Yb в растворе–расплаве  $N_{\text{REE}}^L$ , ат%: 1 — Gd, 0.001; 2 — Gd, 0.04; 3 — Yb, 0.01. На вставке — полявая зависимость смещения донорных уровней  $3d_{-1}$  и уровней Ландау  $N = 0$  и  $N = 1$ . Стрелки — переходы, наблюдаемые при 4.2 К.

энергии Ридберга  $Ry^* = 7.31$  мэВ и  $m^* = 0.08m_0$ . Химический сдвиг состояния  $1s$  доноров  $D_1-D_3$ , т. е. отличие энергии основного состояния доноров разной химической природы, на вставке рис. 11 для наглядности увеличен. Из сопоставления интенсивности линий доноров в спектрах фотовозбуждения  $1s \rightarrow 2p_{+1}$  [30] и  $1s \rightarrow 3d_{-1}$  можно заключить, что донор  $D_1$  — сера, а  $D_2$  или  $D_3$  — кремний. На рис. 11 в увеличенном масштабе, отдельно, приведена (самая узкая) линия CR, наблюдавшаяся в спектре 3.

Циклотронная масса электронов  $m^* = (0.0806 \pm 0.0003)m_0$  хорошо совпадает со значением  $m^*$  в чистых слоях InP, полученных газовой эпитаксией. Эффективная подвижность электронов на частоте CR в образце со спектром 3 достигает значения  $\sim 10^6$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, что сравнимо с величиной эффективной подвижности электронов в особо чистых слоях GaAs.

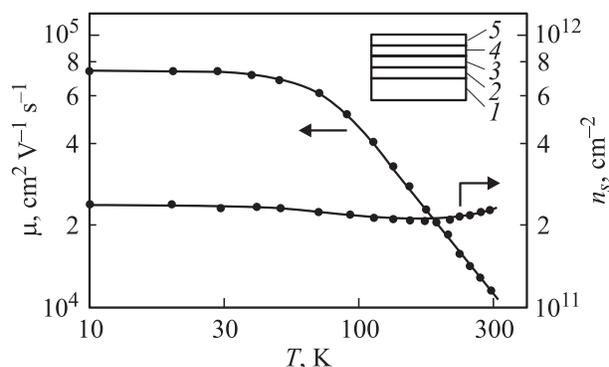
Таким образом, спектры фотовозбуждения свидетельствуют об эффективной очистке InP при легировании раствора–расплава PЗЭ.

## 5.5. Структуры с двумерным электронным газом

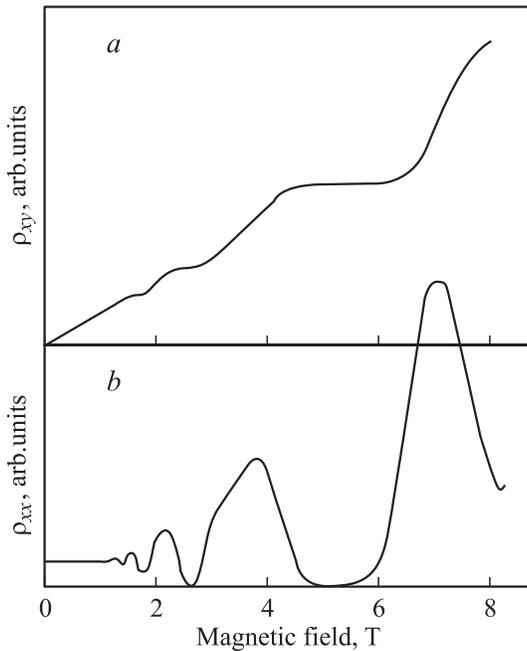
Разработанная технология получения слоев InP и изо-периодических с ним твердых растворов InGaAsP позволила нам впервые методом LPE создать структуры с дву-

мерным электронным газом на основе InGaAs/InP [32]. Эти структуры создавались последовательным эпитаксиальным наращиванием на полужолирующей подложке InP:Fe слоев InP с  $n \approx 10^{16}$  см<sup>-3</sup> толщиной 1.2 мкм, а затем In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As с  $n = 6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> толщиной 2.7 мкм. В таких структурах при 4.2 К наблюдались осцилляции Шубникова–де-Гааза, а двумерная концентрация, полученная из анализа этих осцилляций, составляла  $n_s = 2.6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> и не совпадала с результатами холловских измерений, что свидетельствует о шунтировке двумерного канала. Другим недостатком такой структуры является то, что очень трудно методом LPE получить совершенную гетерограницу InGaAs/InP из-за диссоциации InP при температуре эпитаксии перед наращиванием узкозонного слоя InGaAs.

Для получения совершенной гетерограницы в качестве широкозонного материала использовался твердый раствор In<sub>0.88</sub>Ga<sub>0.12</sub>As<sub>0.23</sub>P<sub>0.77</sub>, а для исключения шунтировки двумерного канала был введен спейсер [33]. Кроме того, между подложкой InP:Fe и широкозонным слоем твердого раствора (поставщиком электронов) в канал наращивался буферный слой твердого раствора InGaAsP (рис. 12, см. вставку). Концентрация электронов в узкозонном In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As (толщиной 0.7 мкм), а также в спейсере (200 Å) и буферном слое (0.5 мкм) InGaAsP с помощью легирования PЗЭ была снижена до  $n < 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. В широкозонном InGaAsP (поставщик электронов) толщиной 0.2 мкм концентрация электронов была  $6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Результаты температурной зависимости концентрации и подвижности электронов и магнито-транспортных измерений такой структуры в сильных магнитных полях при 4.2 К представлены на рис. 12, 13. Горизонтальные плато квантового эффекта Холла и соответствующие им участки нулевого сопротивления, а также совпадение двумерной концентрации, полу-



**Рис. 12.** Температурная зависимость концентрации и подвижности электронов в структуре In<sub>0.88</sub>Ga<sub>0.12</sub>As<sub>0.23</sub>P<sub>0.77</sub>/In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As с буферным слоем и спейсером, показанной на вставке: 1 — подложка InP:Fe; 2 — буферный слой  $n^0$ -InGaAsP ( $\lambda_g = 1.06$  мкм)  $n = 6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $d = 0.5$  мкм; 3 — буферный слой (поставщик электронов) InGaAsP ( $\lambda_g = 1.06$  мкм)  $n = 6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $d = 0.1-0.35$  мкм; 4 —  $n^0$ -InGaAsP ( $\lambda_g = 1.06$  мкм)  $d = 100-300$  Å; 5 —  $n^0$ -In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As,  $n = 6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $d = 0.7-1$  мкм.



**Рис. 13.** Квантовый эффект Холла (*a*) и осцилляции Шубникова–де-Гааза (*b*) для двумерных структур, показанных на рис. 12.

ченной из анализа осцилляций Шубникова–де-Гааза, с результатами холловских измерений в слабых полях свидетельствуют об отсутствии шунтирования в такой структуре. Величина подвижности при 300 К составляла  $1.23 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , а при 4.2 К —  $7.3 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  (рис. 12), что является, по-видимому, лучшим результатом для структур, полученных методом LPE. Отсутствие зависимости транспортных характеристик от освещения [34] свидетельствует о перспективности применения подобных структур в технологии НЕМТ.

## 6. РЗЭ в технологии приборов

Разработанная технология получения эпитаксиальных слоев с использованием РЗЭ была применена для создания светоизлучающих диодов на основе GaP, диодов Ганна, фотоприемников на основе InP и InGaAsP и полевых транзисторов различных типов.

### 6.1. Светоизлучающие диоды на основе GaP

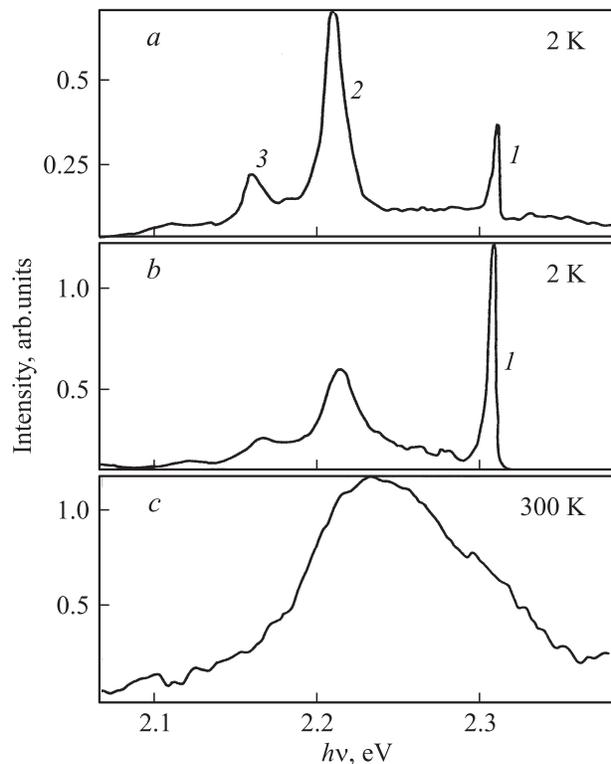
Одной из актуальных задач при разработке светоизлучающих диодов (LED) является создание LED с „чисто-зеленым свечением“. Такие LED при комнатной температуре должны излучать свет на длине волны  $\lambda = 555 \text{ нм}$  ( $h\nu \approx 2.23 \text{ эВ}$ ), отвечающей наибольшей чувствительности человеческого глаза.

При комнатной температуре ширина запрещенной зоны GaP весьма близка к желаемой энергии кванта  $h\nu$ . Однако получить чисто-зеленое излучение на

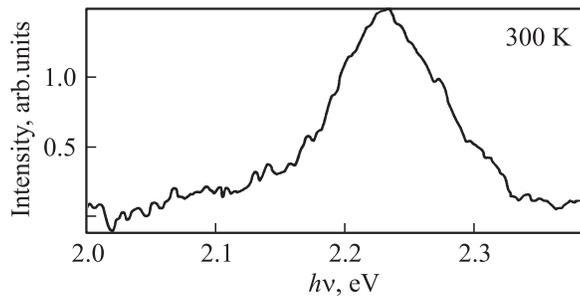
основе LED GaP, созданных по традиционной технологии, не удастся. Как правило, помимо межзонной полосы в спектре наблюдаются дополнительные полосы, связанные с присутствием в материале примесей II и VI групп. Наличие таких полос особенно удобно наблюдать в спектрах низкотемпературной люминесценции, когда соответствующие спектральные линии надежно разрешаются.

На рис. 14, *a* показан типичный спектр фотолюминесценции слабо легированного GaP *n*-типа ( $n_0 \approx 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) при температуре 2 К. Материал получен с помощью традиционного процесса LPE. Слои *n*-типа с таким уровнем концентрации обычно используются в качестве активной области GaP-LED. При обсуждении рис. 14 следует иметь в виду, что с понижением температуры ширина запрещенной зоны возрастает. При 2 К межзонному излучению соответствует полоса с  $h\nu \approx 2.32 \text{ эВ}$  (пик 1 на рис. 14, *a*). Из рисунка видно, что помимо пика 1 в спектре присутствуют нежелательные примесные пики 2 и 3 со значительной интенсивностью. Эти пики обусловлены рекомбинацией донорно-акцепторных пар, связанных с фоновыми примесями II и VI групп.

Легирование жидкой фазы иттрием при выращивании активной области позволяет существенно снизить донорный фон. Эффект очистки хорошо иллюстрирует спектр фотолюминесценции GaP, выращенного при введении



**Рис. 14.** Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaP ( $n = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ): *a* — слой, выращенный без легирования раствора–расплава РЗЭ, *b* и *c* — легированный иттрием слой ( $N_{\text{Y}}^{\text{I}} = 0.005 \text{ ат\%}$ ).



**Рис. 15.** Спектр фотолюминесценции эпитаксиального слоя  $p$ -GaP ( $p \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) сильно легированного одновременно Mg + Y ( $N_{\text{Mg}}^{\text{I}} = 0.05 \text{ ат\%}$ ,  $N_{\text{Y}}^{\text{I}} = 0.005 \text{ ат\%}$ ).

в жидкую фазу иттрия  $N_{\text{Y}}^{\text{I}} = 0.005 \text{ ат\%}$  (рис. 14, *b*). Уровень легирования эпитаксиального слоя приблизительно тот же, что и для образца, спектры которого приведены на рис. 14, *a*. Видно, что в спектре образца, выращенного с добавлением иттрия, преобладает крайняя полоса ( $h\nu = 2.307 \text{ эВ}$  при 2 К). Примесные полосы оказываются в значительной степени подавленными. При 300 К в спектрах фотолюминесценции таких образцов наблюдается практически только межзонная чисто-зеленая люминесценция с полушириной линии  $\sim 80 \text{ мэВ}$  (рис. 14, *c*). Заметим, что при 300 К энергия пика  $h\nu$ , соответствующего крайней полосе, составляет  $h\nu = 2.24 \text{ эВ}$ .

Однако для получения чисто-зеленого свечения недостаточно подавить примесное излучение только в активной (базовой) области LED. Необходимо также подавить примесное излучение из  $p^+$ -области LED.

Поэтому для обеспечения чисто-зеленой люминесценции в GaP-LED при формировании  $p^+$ -области была использована методика совместного легирования жидкой фазы магнием и иттрием. На рис. 15 представлен типичный спектр фотолюминесценции слоя GaP  $p$ -типа с концентрацией дырок  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 300 К, полученного по этой методике. Спектр излучения практически состоит из одной полосы с  $h\nu = 2.234 \text{ эВ}$  при 300 К.

Спектры электролюминесценции излучающих  $p$ - $n$ -структур, полученные по разработанной методике LPE, на основе GaP были подобны спектрам фотолюминесценции, представленным на рис. 14 и 15, и состояли при 300 К только из одной чисто-зеленой полосы. Таким образом, использование РЗЭ в LPE позволяет достаточно просто реализовать светодиоды на основе GaP с чисто-зеленым свечением ( $\lambda = 555 \text{ нм}$ ) [35,36].

## 6.2. Диоды Ганна на основе InGaAs

Разработанная технология получения чистых слоев была использована для создания структур для диодов Ганна на подложках  $n^+$ -InP ориентации (100) с  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация электронов в активной области InGaAs была  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и их подвижность  $9 \cdot 10^3 - 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Диоды изготавливались в виде

сотовых структур [37] с диаметром контакта 12 мкм, что обеспечивало возможность проведения измерений в непрерывном режиме без дополнительных мер по улучшению теплоотвода. Получена генерация с эффективностью 2.5% в 8-миллиметровом диапазоне длин волн.

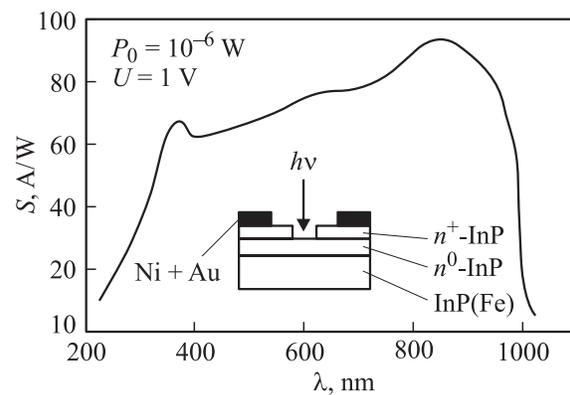
Особенностью диодов Ганна из InGaAs является то, что, по сравнению с традиционными на основе  $n$ -GaAs и  $n$ -InP, частота генерации при тех же толщинах  $n$ -слоя оказывается существенно выше, так как пиковая дрейфовая скорость электронов в  $n$ -InGaAs выше, чем в GaAs и InP [29].

## 6.3. Фотоприемники

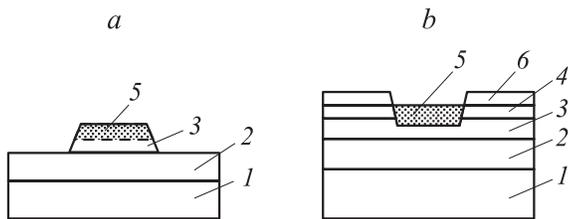
Полученные с использованием РЗЭ слои InP и InGaAs были использованы для создания различных типов фотоприемников: фоторезисторов,  $pin$ -диодов, лавинных фотодиодов, полевых и биполярных фототранзисторов.

Для создания *фоторезисторов* использовались слабо легированные слои InP и InGaAs с уровнем легирования  $N_D - N_A \approx 10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , выращенные на полупроводящих подложках InP:Fe ( $\rho = 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) [38,39]. Величина темнового сопротивления фоторезисторов составляла  $10^6 - 10^8 \text{ Ом}$  для InP и  $10^3 - 10^6 \text{ Ом}$  для InGaAs. Вольт-амперные характеристики на начальном участке описывались линейной зависимостью  $j \propto E$ . По мере роста приложенного напряжения при полях  $E \approx 2 \cdot 10^3 \text{ В/см}$  для InGaAs и  $E = 10^4 \text{ В/см}$  для InP наблюдалось отклонение от закона Ома. Характерной особенностью спектральных характеристик фоторезисторов на основе InP и InGaAs является широкая область спектральной чувствительности, простирающаяся до ультрафиолетовой области. Даже на длине волны  $\lambda = 300 \text{ нм}$  чувствительность достигала 40 А/В (рис. 16) [38]. Длинноволновая граница определялась шириной запрещенной зоны материала. Фоторезисторы на основе InGaAs при расстоянии между контактами 5 мкм имели быстродействие  $10^{-10} \text{ с}$  и усиление 8–10.

Технология получения чистых слоев с использованием РЗЭ была также использована для реализации двух вариантов *pin-фотодиодов*: меза [40] и планарного [41]. На рис. 17 представлены оба варианта. В случае



**Рис. 16.** Спектр фотоответа фоторезистора на основе InP.



**Рис. 17.** Схематическое изображение *pin*-фотодиодов: *a* — меза- и *b* — планарной конструкции. 1 — подложка  $n^+-\text{InP}:\text{Sn}$ , 2 — нелегированный буферный слой  $n\text{-InP}$ , 3 — узкозонный  $n^0\text{-InGaAs}(\text{InGaAsP}):\text{P3Э}$  ( $n^0 < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) с  $E_g = 0.73$  (0.8) эВ, 4 —  $n\text{-InGaAsP}$  с  $E_g = 1.0$  эВ, 5 —  $p\text{-InGaAs}(\text{InGaAsP})$ , 6 —  $\text{SiO}_2$ .

меза-конструкции (рис. 17, *a*) для стабилизации темновых токов использовалась пассивация полиимидным лаком [41]. Область спектральной чувствительности лежала в диапазоне 0.92–1.67 мкм. Токовая чувствительность в интервале 1.3–1.55 мкм составляла 0.5–0.7 А/Вт без просветляющих покрытий. Плотность темнового тока была около  $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> при смещении 1–5 В. При освещении *pin*-фотодиодов с приемной площадью диаметром 50–100 мкм лазером с длиной волны излучения 1.3 мкм и длительностью светового импульса 25 пс фронты нарастания и спада фотоотклика составляли  $\sim 50$  пс [42].

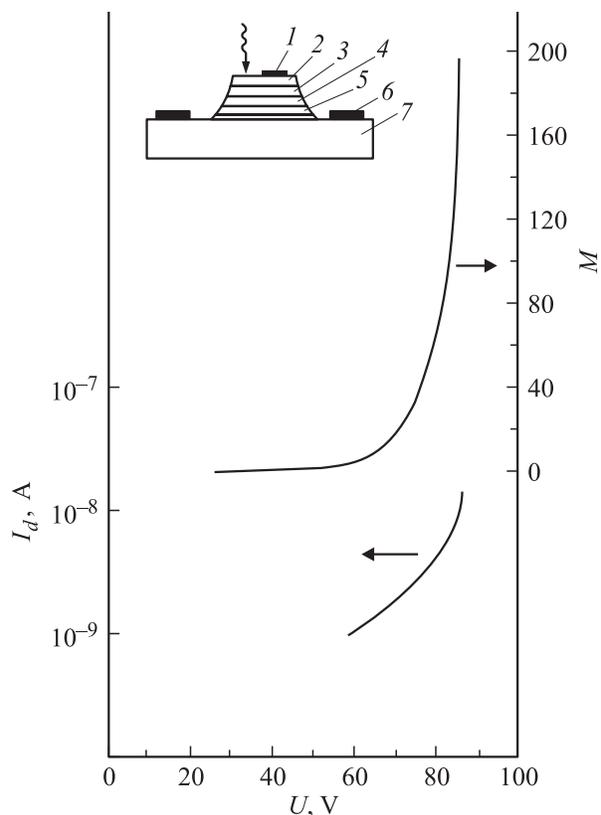
Ранее было много попыток реализовать *лавинные фотодиоды* (ЛФД) на основе гетероструктур  $\text{InGaAsP}/\text{InP}$  с темновыми токами и шумами, значительно меньшими, чем у германиевых ЛФД. Наиболее успешным оказалось решение конструкции ЛФД, у которых область лавинного умножения и поглощения света разнесены, т. е.  $p\text{-}n$ -переход создается в  $\text{InP}$ -эмиттере на некотором расстоянии от гетерограницы  $\text{InGaAsP}/\text{InP}$  [43]. Формирование  $p\text{-}n$ -перехода в  $\text{InP}$  позволило уменьшить темновые токи ЛФД из-за более низких диффузионного, генерационно-рекомбинационного и туннельного токов в  $\text{InP}$ , чем в  $\text{InGaAsP}(\text{InGaAs})$  [43,44]. Наименьший темновой ток в таких ЛФД был достигнут в планарной конструкции с защитой места выхода  $p\text{-}n$ -перехода на поверхность окислом  $\text{SiO}_2$  и составлял  $3 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> при  $0.9U_f$ . Наибольшее умножение 5500 было получено в работе [45] на меза-конструкции, при этом темновой ток составлял  $8 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> при напряжении пробоя  $U_f$ .

Гетероструктуры создавались методом LPE [46]. В качестве подложек использовался  $n\text{-InP}:\text{Sn}$  ориентации (100) с  $n = (1\text{--}2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Расплавы перед эпитаксиальным наращиванием подвергались длительному отжигу (более 20 ч) в атмосфере водорода или легировались Ду. Чистота индия составляла 6N. Это позволило снизить концентрацию носителей в  $n\text{-InP}$  и  $\text{InGaAsP}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . На подложку  $n\text{-InP}$  последовательно наращивались вначале буферный слой нелегированного  $n\text{-InP}$  с  $n = (5\text{--}8) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  толщиной 2–3 мкм, затем слой нелегированного твердого раствора  $n\text{-InGaAsP}$  ( $E_g \approx 0.95$  эВ) толщиной 1.5–2.0 мкм с  $n \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и нелегированного  $n\text{-InP}$

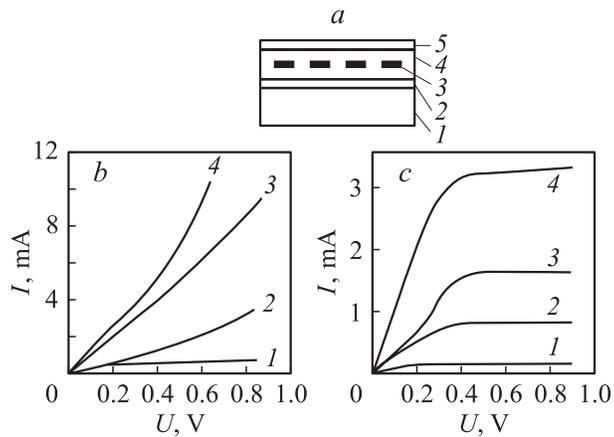
толщиной 3–4 мкм с  $n = (2\text{--}5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . После этого в верхний слой  $n\text{-InP}$  проводилась диффузия Cd на глубину 1.5–2.0 мкм. С помощью фотолитографии на такой структуре изготавливались мезы диаметром  $\sim 100$  мкм и создавались контакты Au-Te и Au-Zn к  $n$ - и  $p$ -областям соответственно посредством вакуумного напыления и последующего вжигания при 450°C в атмосфере водорода. На вставке к рис. 18 показано схематическое изображение ЛФД меза-конструкции. Антиотражающие и защитные покрытия не наносились.

Исследовались спектральная чувствительность диодов при освещении со стороны мезы, темновые токи, лавинные умножения и вольт-фарадные характеристики. Исследование вольт-фарадных характеристик показало, что при нулевом смещении емкость составляла 1–2 пФ. С приложением обратного смещения она снижалась до 0.6 пФ.

На рис. 18 приведены зависимости темнового тока  $I_d$  и коэффициента лавинного умножения  $M$  от обратного смещения. Лавинное умножение начиналось при  $U \approx 50$  В и при 86 В  $M$  достигало 200. Темновой ток при  $0.9U_f$  составлял  $\sim 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Для этого диода расстояние от  $p\text{-}n$ -перехода до гетерограницы составляло  $\sim 2$  мкм. Спектральная характеристика при



**Рис. 18.** Зависимости коэффициента лавинного умножения  $M$  и темнового тока  $I_d$  от обратного смещения  $U$ . На вставке — схематическое изображение LED меза-конструкции: 1 — омический контакт Au-Zn, 2 —  $p\text{-InP}:\text{Cd}$ , 3 —  $n\text{-InP}$ , 4 —  $n\text{-InGaAsP}$ , 5 —  $n\text{-InP}$ , 6 — омический контакт Au-Te, 7 — подложка  $n\text{-InP}$ .



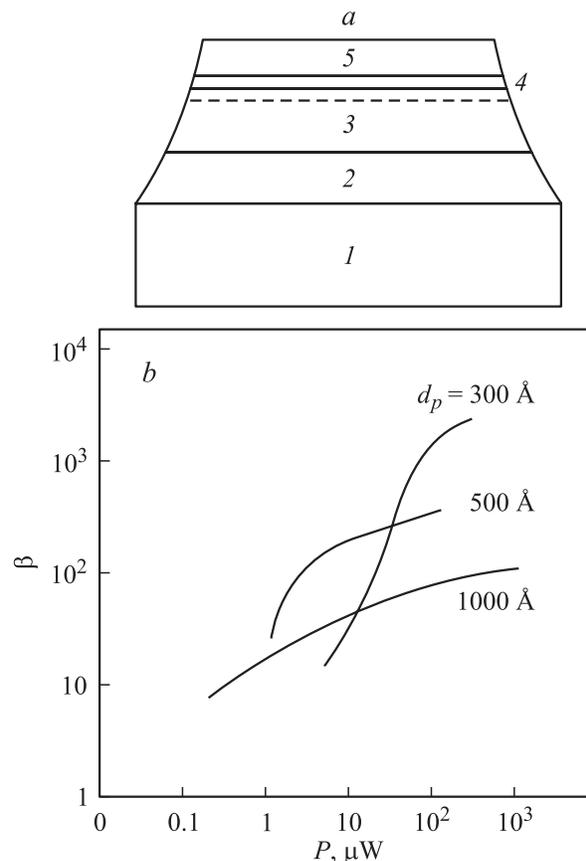
**Рис. 19.** Вертикальный полевой фототранзистор. *a* — схема конструкции со встроенным затвором: 1 — подложка  $n$ -InP, 2 — буферный слой InP, 3 — встроенный затвор  $p^+$ -InGaAs, 4 —  $n^0$ -InGaAs:PЗЭ, 5 —  $n^+$ -InGaAs. Вольт-амперные характеристики триодного (*b*) и пентодного (*c*) типа. Световая мощность, Вт: 1 — 0, 2 —  $5 \cdot 10^{-6}$ , 3 —  $3 \cdot 10^{-4}$ , 4 —  $2 \cdot 10^{-2}$ .

освещении со стороны мезы и при  $M = 1$  имеет типичный для двойных гетероструктур вид с чувствительностью в диапазоне 0.9–1.35 мкм, ограниченного краями собственного поглощения окна InP и узкозонного материала. Максимальная величина чувствительности достигала 0.7 А/Вт для  $\lambda \approx 1.3$  мкм.

На основе разработанной технологии получения чистых слоев были реализованы вертикальные *полевые транзисторы*. Работа этих приборов основана на модуляции встроенного потенциального барьера поглощенным светом [47]. На рис. 19, *a* схематически представлен такой вариант полевого фототранзистора со скрытым затвором. При изготовлении таких структур на подложке  $n^+$ -InP:Sn вначале наращивался нелегированный буферный слой InP с  $n \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  толщиной  $\sim 3$  мкм, затем активный слой InGaAs(InP) с  $n = (1-10) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  толщиной 4–6 мкм. После этого в активном слое с помощью селективной диффузии цинка в окнах SiO<sub>2</sub> размером  $5 \times 5$  или  $10 \times 10$  мкм, расстоянием между ними 5 мкм создавался скрытый затвор толщиной 1 мкм. Затем после удаления SiO<sub>2</sub> структура зарастивалась чистым слоем  $n^0$ -InGaAs(InP) толщиной 3–4 мкм и контактным слоем  $n^+$ -InGaAs(InP) толщиной  $\sim 1$  мкм. Контакты к структуре создавались вакуумным напылением металла через маску из эвтектического сплава Au-Ge.

На рис. 19, *b, c* представлены выходные вольт-амперные характеристики, которые в зависимости от уровня легирования  $n^0$ -InGaAs(InP) и геометрии структуры были триодного (рис. 19, *b*) или пентодного (рис. 19, *c*) типа. Триодные вольт-амперные характеристики обычно наблюдались, когда суммарная толщина области пространственного заряда  $p^+$ - $n^0$ -переходов была больше или равна геометрической ширине канала, а пентодного типа, когда эта толщина была меньше ширины канала.

Исследование световых характеристик фототранзисторов показало, что для структур триодного типа с ростом уровня освещенности ток линейно возрастает с ростом напряжения исток–сток (рис. 19, *b*). Для характеристик пентодного типа наблюдается насыщение тока в широкой области уровней освещенности (рис. 19, *c*), как и в обычных планарных полевых транзисторах. Для структур триодного типа с ростом уровня освещенности коэффициент усиления возрастал, достигал максимума и затем уменьшался, а для пентодного типа в широких пределах падающей мощности практически не изменялся. Исследование импульсных характеристик показало, что времена нарастания сильно зависят от интенсивности падающего света, геометрии структур и приложенного напряжения. При больших мощностях падающего света (10 мВт) времена нарастания и спада составляли  $\sim 10$  нс, при мощностях меньше 0.1 мВт времена нарастания возрастали до 100–200 нс. Спектральный диапазон чувствительности находился в интер-



**Рис. 20.** Биполярный  $NpN$ -фототранзистор. *a* — схема меза-конструкции: 1 — подложка  $n^+$ -InP, 2 — буферный слой  $n$ -InP, 3 — эмиттер (нелегированный,  $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), 4 — составная база  $p$ -InGaAsP:PЗЭ + Cd ( $E_g = 0.8$  эВ,  $p = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , толщина 100–200 Å) + InGaAsP ( $E_g = 1.1$  эВ, 100–200 Å), 5 — коллектор  $n$ -InGaAsP ( $E_g = 1.1$  эВ,  $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ); *b* — зависимости коэффициента усиления по току  $\beta$  от падающей световой мощности  $P$  для различных толщин  $p$ -области  $d_p$ .

вале 1.0–1.6 мкм. Статический коэффициент усиления достигал 100 при мощностях меньше 0.1 мВт и смещении 1.5 В.

Методика совместного легирования Cd + PЗЭ была использована для получения *биполярных NpN-фототранзисторов* с сильно легированной тонкой базой [48] (рис. 20, а). В готовом транзисторе база по существу была составной, т.е. *p-InGaAsP* ( $E_g = 0.8$  эВ) с концентрацией  $10^{18}$  см $^{-3}$  и толщиной 100–200 Å выращивался таким образом, чтобы в прилегающем широкозонном слое *n-InGaAsP* ( $E_g = 1.1$  эВ) формировался тонкий *p*-слой толщиной 100–500 Å [48]. Использование составной базы позволяет в широких пределах управлять плотностью темного тока транзистора от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  А/см $^2$ . Изменение толщины узкозонной части базы от 100 до 1000 Å позволяет изменять коэффициент усиления по току от 100 до 1000 (рис. 20, б), при этом быстродействие изменяется от 20 до 100 нс.

Для структур с разной толщиной базы наблюдается сильная зависимость усиления и быстродействия от мощности излучения. Эта зависимость связана с наличием барьера на гетерогранице. Максимальное усиление 1000 при  $\tau \approx 100$  нс удалось получить при уровне световой мощности 10 мВт и при относительно больших смещениях.

#### 6.4. Барьеры Шоттки

Идея применения PЗЭ для получения высококачественных барьеров Шоттки была основана на предположении о том, что высокая химическая активность PЗЭ к кислороду, мышьяку и фосфору позволит уменьшить вероятность формирования проводящих нестабильных фаз собственных оксидов InP и InGaAs. Кроме того, предполагалось, что применение PЗЭ уменьшит и миграцию As и P на границах раздела металл–InP(InGaAs) и диэлектрик–InP(InGaAs). Это обеспечило бы получение больших значений высоты барьера Шоттки, малую плотность состояний на границе раздела диэлектрик–InP(InGaAs), а также стабильность этих параметров во времени.

Для создания барьеров Шоттки на основе InP и InGaAs с концентрацией электронов  $n = (1-2) \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  была использована многослойная металлизация: иттербий (толщина 200–300 Å), никель (200–300 Å) и золото (5000 Å). Многослойный барьер создавался термическим напылением в вакууме. В прямом направлении вольт-амперные характеристики (ВАХ) барьеров Шоттки были близки к идеальным, коэффициент идеальности равен 1.05–1.1, высота барьера 0.76 и 0.55 эВ соответственно для InP и InGaAs. На рис. 21 приведены обратные ВАХ этих барьеров (кривые 1 и 2) и для сравнения барьера Au–*n*-InP (кривая 3) [49]. Видно, что токи утечки для многослойной металлизации при обратном смещении 1 В на несколько порядков ниже, чем для „классических“ барьеров Au–*n*-InP.

Наши предварительные исследования оксидов PЗЭ показали, что такие редкоземельные оксиды, как

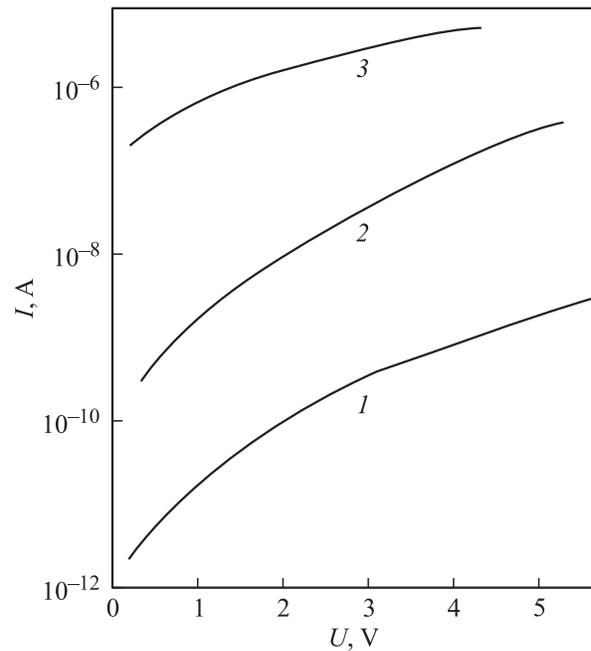


Рис. 21. Обратные вольт-амперные характеристики барьеров Шоттки при 300 К площадью  $9 \cdot 10^{-4}$  см $^{-2}$ : 1 — InP–Yb–Ni–Au, 2 — InGaAs–Y–Ni–Au, 3 — InP–Au.

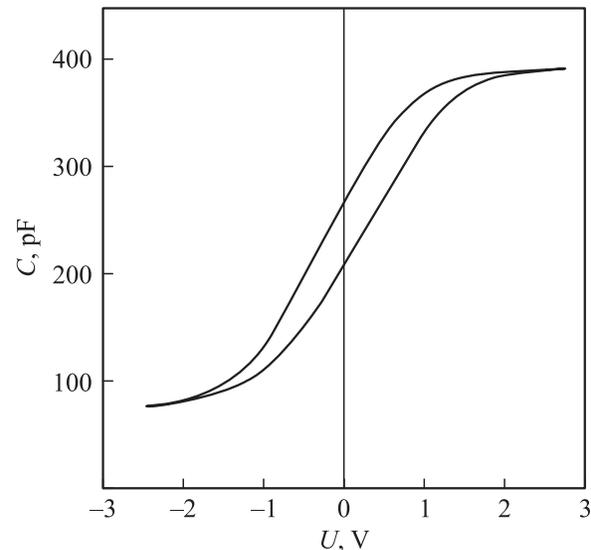


Рис. 22. Типичная вольт-фарадная характеристика МДП структуры  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ –InP (толщина  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  — 250 Å).

$\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  имеют удельное сопротивление  $10^{15}$ – $10^{16}$  Ом·см. Эти значения весьма близки к величине удельного сопротивления термической двуокиси кремния. Оксиды получали термическим напылением скандия или иттрия в вакууме с контролируемым введением кислорода. Исследование полученных на основе InP структур *металл–диэлектрик–полупроводник* с использованием этих диэлектриков показало, что фиксированный заряд на границе раздела меньше  $10^{11}$  см $^{-2}$ ,

плотность поверхностных состояний в минимуме меньше  $10^{11} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$ , гистерезис вольт-фарадной характеристики меньше 0.2 В (рис. 22) [6].

### 6.5. Полевые транзисторы с барьером Шоттки

Разработанная технология получения барьеров Шоттки и легированных слоев с большой подвижностью (двойное легирование Sn + P3Э) была использована для получения полевых транзисторов с барьером Шоттки [50]. Слои InGaAs с концентрацией  $n = (1-2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  имели подвижность электронов до  $7000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре. Конструкция и типичные ВАХ полевых транзисторов показаны на рис. 23 [50]. При размерах затвора  $1.5 \times 290 \text{ мкм}$  крутизна составляла  $180 \text{ мСм/мм}$  при 300 К, коэффициент усиления по мощности — 17 дБ на частоте 4 ГГц.

На рис. 24 показана частотная зависимость коэффициента усиления по мощности. Для сравнения на том же рисунке (кривая 2) приведена частотная зависимость, измеренная для GaAs полевого транзистора с такой же топологией и размером затвора и в тех же условиях. Видно, что полевой транзистор на основе InGaAs имеет более высокую рабочую частоту.

## 7. Поверхностное геттерирование GaAs пленками P3Э

Ранее сообщалось о поверхностном геттерировании высокоомного ( $\rho = 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) GaAs ориентации (111) и (100), легированного хромом. Пластины такого GaAs толщиной 0.3 мм покрывались пленками  $\text{SiO}_2$ , Si-W, Cr или Si-Cr толщиной  $\sim 1000 \text{ \AA}$  и подвергались термообработке при  $826-926^\circ \text{C}$  в течение 15–45 ч. В результате было обнаружено, что плотность дислокаций и механические напряжения уменьшаются, а удельное сопротивление и подвижность несколько увеличиваются [51].

В данной работе приведены результаты поверхностного геттерирования примесей и дефектов в толстых (1.6 мм) пластинах GaAs ориентации (111), полученного методом Чохральского [17] из исходных Ga и As чистотой 7N, с параметрами  $n = (1-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $1500-2000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при 300 К. Это был материал, концентрация носителей в котором определялась уже не фоновой концентрацией остаточных примесей, а соотношением собственных дефектов типа  $V_{\text{Ga}}$ ,  $V_{\text{As}}$ ,  $I_{\text{Ga}}$ ,  $I_{\text{As}}$ ,  $\text{As}_{\text{Ga}}$ ,  $\text{Ga}_{\text{As}}$  и различных комплексов с их участием. Анализ температурной зависимости концентрации носителей исходного материала (рис. 25) показал, что при комнатной температуре она определяется мелким донорным уровнем с энергией активации 10–12 мэВ и глубоким донорным уровнем с энергией активации 150 мэВ. При этом степерь компенсации составляла 40%, а концентрация акцепторов —  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  [52,53].

Поверхностное геттерирование осуществлялось с помощью тонких ( $\sim 1000 \text{ \AA}$ ) иттриевых покрытий, нане-

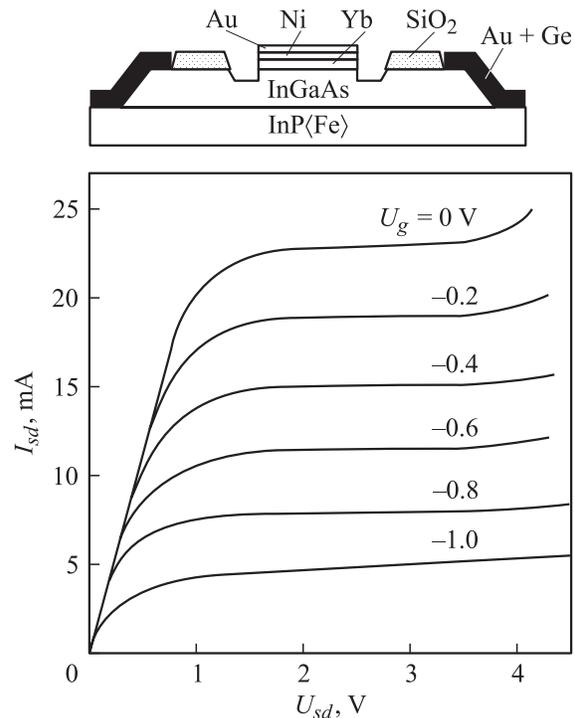


Рис. 23. Схема полевого транзистора с затвором Шоттки и его типичные вольт-амперные характеристики при 300 К.

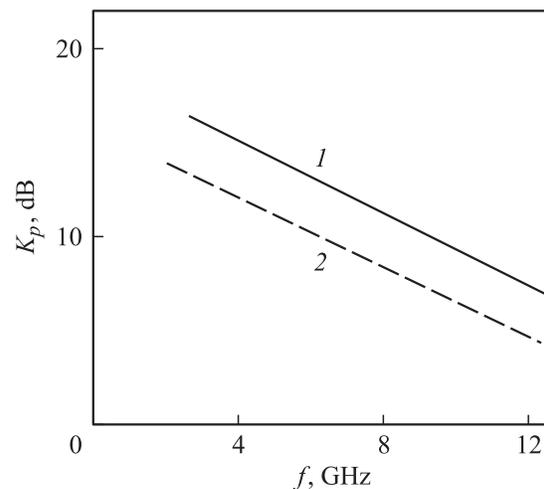
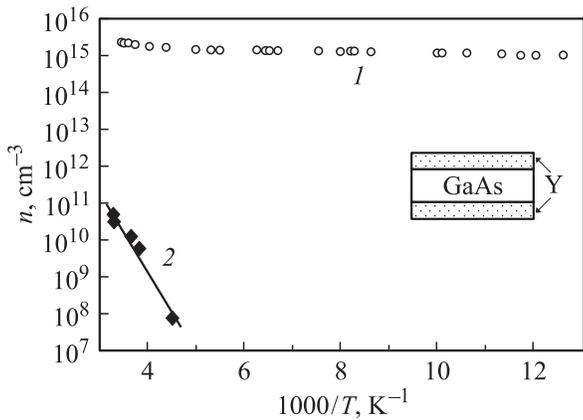


Рис. 24. Частотные зависимости коэффициента усиления по мощности для полевых транзисторов с затвором Шоттки на основе: 1 — InGaAs, 2 — GaAs, с одинаковыми геометрическими размерами.

сенных на одну (OSC) или обе (TSC) стороны поверхности пластины (рис. 26) термическим вакуумным или плазменным напылением. Затем следовала термообработка (ТО) в атмосфере очищенного водорода при температурах  $700-800^\circ \text{C}$  в течение 5 мин–38 ч. При этом показано, что в результате ТО, в зависимости от температурно-временного режима, начиная с температур  $\gtrsim 700^\circ \text{C}$ , возможно управлять концентрацией



**Рис. 25.** Температурные зависимости концентрации электронов: 1 — исходный GaAs, 2 — GaAs после удаления двухстороннего покрытия Y и термообработки в течение 3 ч.

носителей заряда в пределах  $10^8 - 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и достигать подвижности электронов до  $7000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при 300 К.

После ТО исходного материала с двухсторонним Y-покрытием в течение 5 ч при  $800^\circ\text{C}$  наблюдалось уменьшение компенсации до 30% и увеличение подвижности до  $7000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [52–54]. Для такого материала температурная зависимость концентрации определяется только донорным уровнем с энергией активации 430 мэВ (рис. 25, кривая 2).

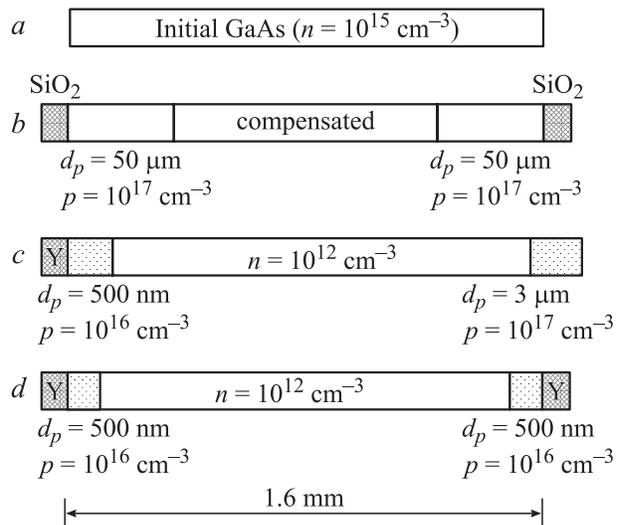
Распределение концентрации носителей по толщине в геттерированных пластинах определялось с помощью вольт-фарядных измерений на барьерах Шоттки Hg–GaAs и электролит–GaAs в химической ячейке, в которой была возможность подсветки границы раздела электролит–полупроводник [50,51]. В качестве электролита использовался сернокислотный травитель  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:8:1), который обладал постоянной скоростью травления 4 мкм/мин, в течение нескольких суток. При освещении границы раздела светом с  $h\nu > E_g$  возникающий в этой системе фототок пропорционален эффективному времени жизни дырок. Следовательно, при химическом травлении высокоомного GaAs измерение фототока дает качественное распределение эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ).

Следует заметить, что предварительное исследование распределения концентрации носителей с использованием барьера Шоттки Hg–GaAs при послойном травлении GaAs в травителе  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:8:50) (скорость травления —  $1000 \text{ \AA}/\text{мин}$ ) показало, что в случае ТО структур Y–GaAs при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч и плазменного травления пленки Y поверхность пластины имеет p-тип проводимости с  $p \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$  до глубины  $\sim 0.5 \text{ мкм}$ . В то же время непокрытая пленкой Y поверхность (при OSC геттерировании, рис. 26, c) после ТО при  $800^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч также имела p-тип проводимости с  $p \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [55,56]. Толщина слоя p-типа составляла несколько мкм, а на большей глубине с обеих сторон происходила инверсия

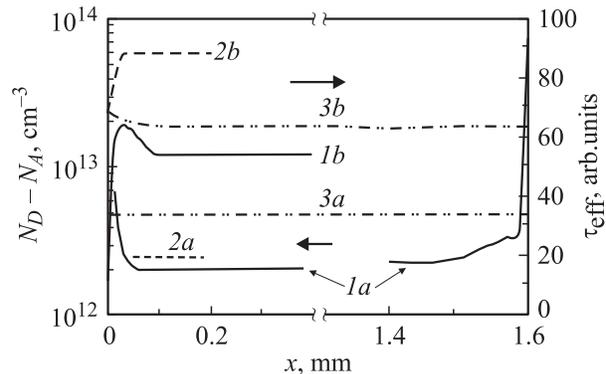
типа проводимости и концентрация электронов составляла  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и ниже.

Распределения концентрации основных носителей  $N_D - N_A$  и эффективного времени жизни ННЗ в геттерированном GaAs при ТО ( $800^\circ\text{C}$ , 0.5 ч) представлены на рис. 27. Распределения практически постоянны.

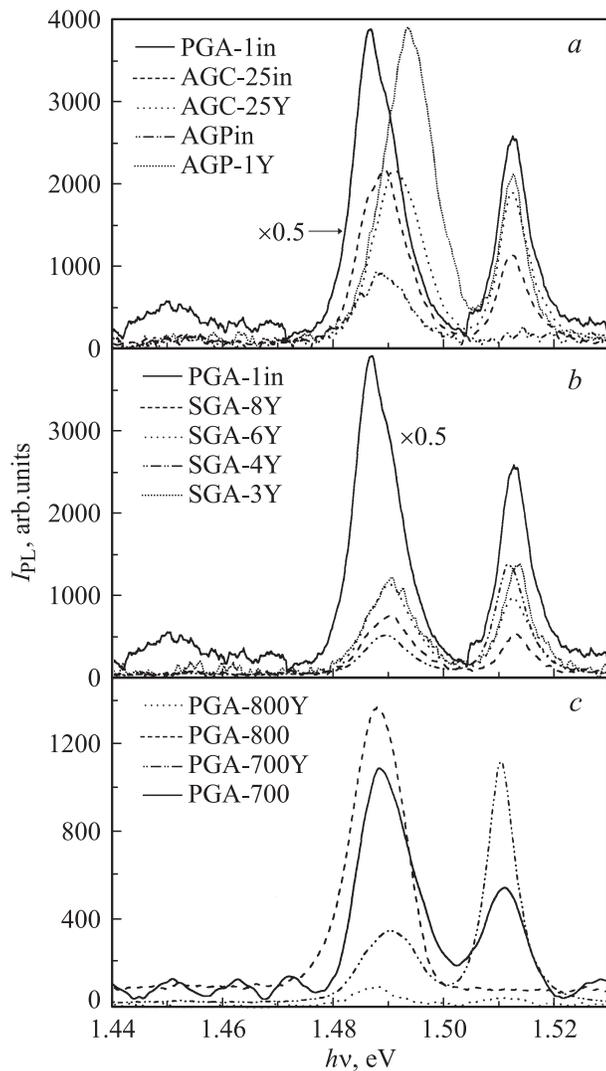
В случае ТО при  $700^\circ\text{C}$ , 0.25 ч в обоих случаях OSC и TSC геттерирования после плазменного удаления пленок Y с обеих сторон приповерхностный слой имеет n-тип проводимости с  $n \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Толщина этого слоя составляла несколько мкм, а на большей глубине концентрация снижалась до  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  и ниже, в зависимости от режима ТО (рис. 26). Из данных рис. 26 можно заключить, что геттерирование носит



**Рис. 26.** Схематическое изображение обработанных подложек GaAs: a — исходный GaAs, b — GaAs с TSC покрытием пленкой  $\text{SiO}_2$ , c — GaAs с OSC покрытием пленкой Y, d — GaAs с TSC покрытием пленкой Y.



**Рис. 27.** Профили распределения концентрации носителей заряда (1a–3a) и времени жизни дырок (1b–3b) после OSC геттерирования при  $800^\circ\text{C}$ , 0.5 ч (1a, 1b) и  $700^\circ\text{C}$ , 0.25 ч (2a, 2b), а также после TSC геттерирования при  $800^\circ\text{C}$ , 0.5 ч (3a, 3b). Точки  $x = 0$  и 1.6 мм соответствуют поверхностям пластины после удаления пленки Y и непокрытой поверхности соответственно.



**Рис. 28.** Спектры фотолуминесценции GaAs при 2K для образцов до и после термообработки: *a* и *b* — TSC геттерирование после удаления слоя толщиной 50 мкм; *c* — OSC геттерирование. Режимы термообработки представлены в табл. 2.

объемный характер даже при покрытии пластины с одной стороны пленкой Y. Однако непокрытая поверхность, по-видимому, также вносит свой собственный вклад в эффект геттерирования. Из рис. 27 видно, что распределение  $\tau_{\text{eff}}$  также однородно по глубине при ТО, как при 700°C, так и при 800°C, и  $\tau_{\text{eff}}$  на 30% больше при ТО 700°C, чем при 800°C.

Спектры фотолуминесценции при 2K после TSC геттерирования до и после ТО при 800°C представлены на рис. 28, *a, b*. Как видно из рис. 28, *a* и данных табл. 2, спектр исходного GaAs (PGA-1in) содержит три пика при 1.512, 1.487 и 1.45 эВ. Пик 1.512 эВ соответствует связанному экситону на нейтральном акцепторе ( $A^0X$ ), а пик 1.487 эВ — с 2-дырочным переходом связанного экситона с нейтральным акцептором Si [57]. До геттерирования пик 1.487 эВ является основным, а после

геттерирования (образец SGA-8Y) его интенсивность значительно уменьшается, а примесный пик, 1.45 эВ, по-видимому, связанный с собственными дефектами, исчезает [58–60].

Для образцов AGC-25in и AGPin, выращенных методом Чохральского из-под влажного оксида бора, примесный пик 1.45 эВ отсутствует. Для AGPin (GaAs:Cr) после геттерирования (образец AGP-1Y) присутствуют два пика: 1.493 эВ, который связан с переходом из зоны проводимости на нейтральный углеродный акцептор, и пик 1.513 эВ ( $A^0X$ ), в то время как до геттерирования присутствовал единственный пик 1.488 эВ, который соответствует переходу (нейтральный донор)–(нейтральный акцептор (Mg или Be)) [57]. Следует заметить, что эффект геттерирования примесей и дефектов наблюдался в GaAs при  $N_D - N_A < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В этом случае фоновая концентрация носителей определяется собственными дефектами. Спектры ФЛ после TSC геттерирования показаны для различных режимов ТО. Краевые пики 1.513 и 1.514 эВ относятся к переходам  $D^+X$  и  $D^0X$  соответственно. Исследования показали, что ТО при 800°C в течение 3 ч, по-видимому, является оптимальным режимом. Данные по микроволновой фотопроводимости позволяют сделать аналогичное заключение.

Спектры ФЛ после TSC геттерирования пленками Y-Ni носят похожий характер, но крайняя полоса имеет большую интенсивность (см. табл. 2). Следовательно, геттерирование пленками Y-Ni предпочтительнее для приборных применений. Спектры ФЛ после OSC геттерирования показаны на рис. 28, *c*. Видно, что акцепторная полоса превалирует в спектрах для непокрытых поверхностей для обеих температур отжига, в то же время в спектрах покрытых поверхностей преобладает экситонная крайняя полоса, которая наиболее ярко выражена после ТО при 700°C. Таким образом, как следует из рис. 28, *c* и табл. 2, геттерирование при более низкой температуре 700°C предпочтительно.

Спектральные данные по образцам *p*-типа с  $p \approx 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при геттерировании пленками Y и Y-Ni также представлены в табл. 2.

## 8. Заключение

Показано, что легирование растворов–расплавов PЗЭ в процессе LPE приводит к очистке эпитаксиальных слоев InP, InGaAsP и InGaAs от фоновых примесей, главным образом от элементов VI группы за счет их взаимодействия в жидкой фазе с PЗЭ, образования высокотемпературных халькогенидов и выпадения их в шлак. Очистка материала подтверждается снижением концентрации носителей заряда в слоях до  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$  с одновременным возрастанием подвижности до  $(7-10) \cdot 10^4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при 77 К, экситонной структурой спектров краевой люминесценции, узкими линиями спектров фотовозбуждения мелких доноров и

Таблица 2. Режимы термообработки и данные по спектрам фотолюминесценции (ФЛ) при 2 К

Образцы	Покрытие	T, °C	t, h	Особенности спектров (пóлосы ФЛ)								
				Краевая			Примесная 1			$I_{ed}/I_{im1}$	Примесная 2	
				$h\nu$ , эВ	$I_{ed}$	$\Delta h\nu$ , мЭВ	$h\nu$ , эВ	$I_{im1}$	$\Delta h\nu$ , мЭВ		$h\nu$ , эВ	$I_{im2}$
PGA-1in	—	—	—	1.512	2586.0	5.910	1.487	7771.2	9.110	0.333	1.450	581.3
SGA-8Y	TSC Y	800	0.25	1.512	1837.4	5.913	1.490	2584.8	9.672	0.711	—	—
SGA-6Y	TSC Y	800	0.5	1.513	3296.5	6.648	1.490	3855.6	9.677	0.855	—	—
SGA-4Y	TSG Y	800	3	1.512	46419.6	6.283	1.489	17724.4	9.312	2.619	—	—
PGA-4Y-370	TSC Y	800	3	1.512	10683.1	6.091	1.490	7715.0	8.241	1.385	—	—
SGA-3Y	TSC Y	800	28	1.514	1400.7	7.444	1.490	1235.8	9.679	1.133	—	—
AGC-25in	—	—	—	1.513	3765.5	6.463	1.489	7234.6	9.841	0.520	1.453	546.7
AGC-25Y	TSC Y	800	0.5	1.512	6303.5	6.281	1.491	7223.0	10.417	0.873	—	—
AGPIn	—	—	—	—	—	—	1.488	925.8	10.199	—	—	—
AGP-1-Y	TSC Y	800	0.5	1.513	2120.3	5.170	1.493	3905.0	10.084	0.543	—	—
PGA1-10-3YNi	TSC YNi	800	0.25	1.511	6279.9	6.488	1.487	3578.9	10.435	1.755	—	—
PGA1-10-2YNi	TSC YNi	800	0.5	1.511	7289.3	6.558	1.488	2616.3	9.249	2.786	—	—
PGA1-6-1YNi	TSC YNi	800	1	1.512	2594.4	6.450	1.489	963.7	9.448	2.692	—	—
PGA1-6-2YNi	TSC YNi	800	2	1.512	2467.7	6.193	1.488	860.3	9.009	2.868	—	—
PGA1-SiO <sub>2</sub>	TSC SiO <sub>2</sub>	850	5	1.511	199.1	5.601	1.488	270.4	7.152	0.736	—	—
PGA1-SiO <sub>2</sub>	TSC SiO <sub>2</sub>	850	38	1.511	1223.7	5.449	1.486	3830.1	8.772	0.320	1.444	737.7
PGA-800Y	OSC Y	800	0.25	1.510	49.2	9.132	1.488	101.2	8.280	0.487	1.444	28.5
PGA-800	—	800	0.25	—	—	—	1.488	1368.3	10.863	—	—	—
PGA-700Y	OSC Y	700	0.25	1.511	1121.5	5.889	1.490	352.2	10.034	3.184	—	—
PGA-700	—	700	0.25	1.511	546.5	8.950	1.488	1091.6	11.160	0.501	—	—
SGA-1Y ( <i>p</i> -type)	TSC Y	800	0.25	1.511	1070.4	7.225	1.489	1209.5	9.729	0.885	1.453	114.5
PGA1-6-2YNi ( <i>p</i> -type)	TSC YNi	800	2	1.512	4571.0	6.341	1.489	1346.3	9.163	3.395	—	—
PGA1-10-2YNi ( <i>p</i> -type)	TSC YNi	800	0.5	1.512	222.1	5.756	1.489	159.1	10.900	1.396	1.444	53.0
PGA1-10-1YNi ( <i>p</i> -type)	TSC YNi	800	0.25	1.512	563.2	6.492	1.489	503.8	9.581	1.118	—	—

высокими значениями времени жизни неосновных носителей заряда ( $\sim 10$  мкс), высокой дрейфовой скоростью электронов в InGaAs ( $2.8 \cdot 10^7$  м/с), чисто-зеленой люминесценцией в GaP ( $\lambda = 555$  нм).

Установлено, что по мере увеличения концентрации изовалентных РЗЭ в жидкой фазе от 0.001 до 0.1 ат% в эпитаксиальных слоях InP и InGaAs происходит инверсия типа проводимости при их концентрациях 0.001–0.008 ат% для различных РЗЭ в зависимости от фона акцепторных примесей.

Показано, что предельная растворимость РЗЭ в твердой фазе не превышает  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> при температуре эпитаксии 645°C, оценка коэффициента распределения дает величину  $< 10^{-4}$ .

Установлено, что РЗЭ, помимо взаимодействия с фоновыми примесями в жидкой фазе, вступают во взаимодействие с основными компонентами раствора–расплава, в том числе с фосфором, что приводит к уменьшению пересыщения раствора–расплава по фосфору, и это необходимо учитывать при выращивании многослойных структур.

Показано, что совместное легирование растворов–расплавов РЗЭ и Sn позволяет управлять концентрацией электронов в слоях в пределах  $10^{14}$ – $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, при этом подвижность электронов в InGaAs при  $n = (1-2) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> достигает  $7000$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> при 300 К.

Использование РЗЭ в технологии опто- и микро-электронных приборов на основе InGaAs/InP позволило создать:

— структуры с двумерным электронным газом с подвижностью электронов  $1.23 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> при 300 К и  $7.3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> при 4.2 К, которые не чувствительны к освещению белым светом, что весьма важно для полевых транзисторов с высокой подвижностью (НЕМТ);

— фотоприемники различных типов: планарные фоторезисторы на основе InGaAs и InP для спектрального диапазона 0.2–1.6 мкм, *pin*-фотодиоды спектрального диапазона 1.0–1.6 мкм с чувствительностью до 0.7 А/Вт, быстродействием  $\sim 50$  пс и темновыми токами  $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>; лавинные фотодиоды с чувствительностью в диапазоне 0.9–1.35 мкм с умножением  $M = 200$  и темновыми токами  $\sim 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> при  $0.9U_f$ ; вертикальные полевые фототранзисторы спектрального диапазона 1.0–1.6 мкм со статическим коэффициентом усиления  $\sim 100$ ;

— барьеры Шоттки на основе *n*-InP и *n*-InGaAs с токами утечки на несколько порядков ниже, чем у барьеров Шоттки Au–*n*-InP(InGaAs);

— МДП структуры на основе InP с плотностью поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик–полупроводник  $< 10^{11}$  эВ<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup>, фиксированным зарядом  $< 10^{11}$  см<sup>-2</sup> и гистерезисом менее 0.2 В;

— полевые транзисторы с барьером Шоттки на основе  $n$ -InGaAs ( $n \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) с крутизной 180 мСм/мм при 300 К и коэффициентом усиления по мощности 17 дБ на 4 ГГц при размере затвора  $1.5 \times 290 \text{ мкм}$ ;

— светодиодные  $p$ - $n$ -структуры на основе GaP чисто-зеленого ( $\lambda = 555 \text{ нм}$ ) излучения;

— диоды Ганна на основе  $n$ -InGaAs/ $n^+$ -InP с эффективностью генерации 2.5% в 8-миллиметровом диапазоне длин волн.

Результаты по поверхностному геттерированию GaAs пленками РЗЭ можно суммировать следующим образом.

— Поверхностное геттерирование пластин GaAs толщиной 1.6 мм с исходной концентрацией носителей  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью 1500–2000  $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  позволило снизить концентрацию носителей до  $10^8 \text{ см}^{-3}$  и увеличить их подвижность до 7000  $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

— Поверхностное геттерирование пластин GaAs пленками Y при одно- и двухстороннем покрытии поверхности пластин носит объемный характер.

— Показано, что эффект геттерирования начинает работать с достаточно низких температур термообработки ( $700^\circ \text{C}$ ).

— Однородное распределение концентрации носителей  $N_D - N_A$  и эффективного времени жизни по толщине пластин является уникальным результатом.

— В процессе геттерирования происходит генерация дефектов-антиподов:  $\text{As}_{\text{Ga}}$  и  $\text{Ga}_{\text{As}}$ , а также, возможно, собственных дефектов различного типа:  $V_{\text{Ga}}$ ,  $V_{\text{As}}$ ,  $I_{\text{Ga}}$ ,  $I_{\text{As}}$ . Основную роль в процессе геттерирования, по-видимому, играет не прямая аннигиляция дефектов-антиподов, а их пространственное разделение и образование комплексов с их участием, результатом чего является снижение концентрации носителей и возрастание их подвижности.

— Геттерированный GaAs может быть перспективен для высоковольтных мощных силовых приборов, детекторов рентгеновского, ядерного излучений и частиц, включая нейтрино, а также для сверхбольших сверхбыстродействующих интегральных микро- и оптоэлектронных схем. При этом технология получения такого материала проста и вписывается в обычную технологию приготовления подложек с включением только двух дополнительных операций: нанесение геттерирующих покрытий и термообработки.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность и перспективность использования РЗЭ в технологии соединений  $A^{III}B^V$  и приборов опто- и микроэлектроники на их основе.

## Список литературы

- [1] J. Mandelkorn, L. Schwartz, J. Broder, H. Kautz. *J. Appl. Phys.*, **35**, 2258 (1964).
- [2] Н.Т. Баграев, Е.П. Бочкарев, Л.С. Власенко, В.П. Гришин, Р.А. Житников, Ю.А. Карпов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **14**, 614 (1978).
- [3] Г.В. Лашкарев, А.И. Дмитриев, Г.А. Сукач, В.А. Шершель. *ФТП*, **5**, 2075 (1971).
- [4] С.И. Пышкин, С.И. Радуган, С.В. Слободчиков. *ФТП*, **1**, 1013 (1967).
- [5] L.F. Zakharenkov, V.V. Kozlovskii, A.T. Gorelenok, N.M. Shmidt. In: *Semiconductor Technology. Processing and Novel Fabrication Techniques* (N. Y—Chichester—Weinheim—Brisbane—Singapore—Toronto, John Wiley & Sons, Inc., 1997) p. 91.
- [6] A.T. Gorelenok, A.V. Kamanin, N.M. Shmidt. *Microelectron. J.*, **26**, 705 (1995).
- [7] В.А. Касаткин, Ф.П. Кесаманлы, В.Г. Макаренко, Н.С. Целищева. *ФТП*, **15**, 1414 (1981).
- [8] H. Ennen, J. Schneider. *J. Electron. Mater.*, **13**, 114 (1984).
- [9] В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренков. *ФТП*, **24**, 610 (1984).
- [10] H. Nakagome, K. Takahei. *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**, L2098 (1989).
- [11] K. Thonke, H.U. Hermann, J. Schneider. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **21**, 5881 (1988).
- [12] D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2181 (1992).
- [13] M.M. Factor, J. Haigh. *US Patent C30B29/40 N 4339302* (1982).
- [14] К.А. Гацоев, А.Т. Гореленок, С.И. Карпенко, В.В. Мамутин, Р.П. Сейсян. *ФТП*, **17**, 2148 (1983).
- [15] Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, К.А. Гацоев, А.Т. Гореленок, А.В. Каманин, В.В. Мамутин, Б.В. Пушный, В.К. Тибилов, Ю.П. Толпаров, А.Е. Шубин. *ФТП*, **18**, 83 (1984).
- [16] W. Körber, J. Weber, A. Hangleiter, K.W. Benz, H. Ennen, H.D. Müller. *J. Cryst. Growth*, **79**, 741 (1986).
- [17] A.V. Markov, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, V.K. Eremin, E.M. Verbitskaya, V.N. Gavrin, Y.P. Kozlova, Y.P. Veretenkin, T.J. Bowles. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **439**, 651 (2000).
- [18] В.Ф. Андриевский, А.Т. Гореленок, Н.А. Загорельская, А.В. Каманин, Н.М. Шмидт. *ФТП*, **36**, 404 (2002).
- [19] F. Hulliger. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed. by K.A. Schneider, L. Eyring (Amsterdam, North-Holland, 1979) v. 4, p. 153.
- [20] H. Nakagome, K. Takanei, Y. Homma. *J. Cryst. Growth*, **85**, 345 (1987).
- [21] O. Aina, M. Mattingly, S. Steinhauser, R. Mariella, Jr., A. Melas. *J. Cryst. Growth*, **21**, 215 (1988).
- [22] В.Н. Романенко, В.С. Хейфец. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **9**, 190 (1973).
- [23] В.Х. Байрамов, Л.Ф. Захаренков, Г.В. Ильменков, В.Ф. Мастеров, В.В. Торопов. *ФТП*, **23**, 1496 (1989).
- [24] А.Т. Гореленок, В.Г. Груздов, Р. Кумар, В.В. Мамутин, Т.А. Полянская, И.Г. Савельев, Ю.В. Шмарцев. *ФТП*, **22**, 35 (1988).
- [25] Ю.А. Карпов, В.В. Мазуренко, В.В. Петров, В.С. Просолович, В.Д. Ткачев. *ФТП*, **18**, 368 (1984).
- [26] В.Г. Голубев, А.Т. Гореленок, В.И. Иванов-Омский, В.В. Мамутин, И.Г. Минервин, А.В. Осутин. *Письма ЖТФ*, **11**, 347 (1985).
- [27] А.Т. Гореленок, В.В. Мамутин, Д.В. Пуляевский, Д.Н. Рехвиашвили, Н.М. Шмидт. *ФТП*, **21**, 1514 (1987).
- [28] А. Галаванаскас, А.Т. Гореленок, З. Добровольскис, С. Кершульс, Ю. Пожела, А. Реклайтис, Н.М. Шмидт. *ФТП*, **22**, 1672 (1988).
- [29] В. Балинас, А.Т. Гореленок, А. Кроткус, А. Сталненис, Н.М. Шмидт. *ФТП*, **24**, 848 (1990).

- [30] В.Г. Голубев, А.Т. Гореленок, В.И. Иванов-Омский, И.Г. Минервин, А.В. Осутин. Изв. АН СССР. Сер. физ., **50**, 282 (1986).
- [31] C. Aldreich, R.L. Greene. Phys. St. Sol. (b), **93**, 343 (1979).
- [32] Ж.И. Алфёров, А.Т. Гореленок, А.В. Каманин, В.В. Мамутин, Т.А. Полянская, И.Г. Савельев, И.И. Сайдашев, Ю.В. Шмарцев. ФТП, **18**, 1230 (1984).
- [33] А.Т. Гореленок, Д.Н. Рехвиашвили, М.Ю. Надточий, В.М. Устинов. Письма ЖТФ, **16**(8), 47 (1990).
- [34] А.Т. Гореленок, Д.Н. Рехвиашвили, М.Ю. Надточий, В.М. Устинов. ФТП, **25**, 908 (1991).
- [35] А.Т. Гореленок, М.В. Шпаков. ФТП, **30**, 488 (1996).
- [36] A.T. Gorelenok, A.V. Kamanin, M.V. Shpakov. Inst. Phys. Conf. Ser., **155**, 385 (1997).
- [37] В.И. Борисов, А.Т. Гореленок, С.Г. Дмитриев, В.Е. Любченко, Д.Н. Рехвиашвили, А.С. Роганков. ФТП, **26**, 611 (1992).
- [38] Ж.И. Алфёров, А.Т. Гореленок, В.Г. Дальниченко, А.В. Каманин, В.И. Корольков, В.В. Мамутин, Т.С. Табаров, Н.М. Шмидт. Письма ЖТФ, **9**, 1516 (1983).
- [39] А.Т. Гореленок, В.Г. Данильченко, З.П. Добровольскис, В.И. Корольков, В.В. Мамутин, Т.С. Табаров, Н.М. Шмидт, Д.В. Пуляевский. ФТП, **19**, 1460 (1985).
- [40] В.М. Андреев, М.С. Богданович, А.Т. Гореленок, В.Г. Груздов, В.Г. Дальниченко, М.З. Жингарев, Н.Д. Ильинская, Л.Б. Карлина, В.И. Корольков, В.В. Мамутин, И.А. Мокина, Н.М. Сараджишвили, Л.М. Федоров, Н.М. Шмидт. ЖТФ, **55**, 1566 (1985).
- [41] В.М. Андреев, А.Т. Гореленок, М.З. Жингарев, Л.Е. Клячкин, В.В. Мамутин, Н.М. Сараджишвили, В.И. Скопина, О.В. Сулима, Н.М. Шмидт. ФТП, **19**, 668 (1985).
- [42] В.А. Волков, А.Т. Гореленок, В.Н. Лукьянов, И.А. Рачков, Д.Н. Рехвиашвили, Н.М. Шмидт, С.Д. Якубович. Письма ЖТФ, **12**, 1059 (1987).
- [43] K. Nishida, K. Taguchi, Y. Matsumoto. Appl. Phys. Lett., **35**, 251 (1979).
- [44] S.R. Forrest. IEEE J. Quant. Electron., **17**, 217 (1981).
- [45] O.K. Kim, S.R. Forrest, W.A. Bonner, R.G. Smith. Appl. Phys. Lett., **39**, 402 (1981).
- [46] Ж.И. Алфёров, М.Г. Васильев, А.Т. Гореленок, Н.Д. Ильинская, Н.Г. Лозовая, В.В. Мамутин, Т.А. Маркова, А.А. Шелякин. Письма ЖТФ, **8**, 722 (1982).
- [47] М.С. Богданович, В.И. Корольков, Н. Рахимов, Т.С. Табаров. Письма ЖТФ, **11**, 89 (1985).
- [48] А.Т. Гореленок, В.Г. Груздов, В.Г. Дальниченко, Н.Д. Ильинская, В.И. Корольков, В.В. Мамутин, И.А. Мокина, Н.М. Сараджишвили, Т.С. Табаров, Н.М. Шмидт. Письма ЖТФ, **10**, 1294 (1984).
- [49] S. Loualiche, H. L'Haridon, A. Le Corre, D. Lecrosnier, M. Salvi, P.N. Favennec. Appl. Phys. Lett., **52**, 540 (1988).
- [50] Ж.И. Алфёров, В.И. Босый, А.Т. Гореленок, А.В. Ивашук, Н.Д. Ильинская, М.Н. Мизеров, И.А. Мокина, Д.Н. Рехвиашвили, Н.М. Шмидт. Письма ЖТФ, **14**, 2001 (1988).
- [51] А.Т. Гореленок, В.Л. Крюков, Г.П. Фурманов. Письма ЖТФ, **20**(13), 60 (1994).
- [52] N. Shmidt, A. Gorelenok, V.V. Emtsev, A. Kamanin, A. Markov, M. Mezdrogina, D.S. Poloskin, L. Vlasenko. Sol. St. Phenomena, **69-70**, 279 (1999).
- [53] Л.С. Власенко, А.Т. Гореленок, В.В. Емцев, А.В. Каманин, Д.С. Полоскин, Н.М. Шмидт. ФТП, **35**, 184 (2001).
- [54] Л.С. Власенко, А.Т. Гореленок, В.В. Емцев, А.В. Каманин, С.И. Кохановский, Д.С. Полоскин, Н.М. Шмидт. Письма ЖТФ, **21**(1), 19 (2001).
- [55] В.Ф. Андриевский, А.Т. Гореленок, Н.А. Загорельская, А.В. Каманин, Н.М. Шмидт. ФТП, **36**, 404 (2002).
- [56] В.Ф. Андриевский, А.Т. Гореленок, Н.А. Загорельская, А.В. Каманин, Н.М. Шмидт. Письма ЖТФ, **27**(23), 67 (2001).
- [57] L. Pavesi, M. Guzzi. J. Appl. Phys., **75**, 4779 (1994).
- [58] A.T. Gorelenok, V.F. Andrievskii, A.V. Kamanin, S.I. Kokhanovskii, M.M. Mezdrogina, N.M. Shmidt, V.I. Vasil'ev. J. Phys. Condens Matter., **14**, 13 105 (2002).
- [59] A.T. Gorelenok, V.F. Andrievskii, A.V. Kamanin, S.I. Kokhanovskii, N.M. Shmidt. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **186**, 240 (2002).
- [60] A.T. Gorelenok, V.F. Andrievskii, A.V. Kamanin, S.I. Kokhanovskii, N.M. Shmidt. Proc-2001 European Microwave Week: GaAs'2001 Conference (Sept. 24–25 2001, London, England) p. 13.

Редактор Т.А. Полянская

### Rare-earth elements in technology of III–V compounds and devices based on them

A.T. Gorelenok, A.V. Kamanin, N.M. Shmidt

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results of our investigation on applications of rare-earth elements (REE) to liquid phase epitaxy of InP, InGaAsP, InGaAs, GaP, and on fabrication of various opto- and micro-electron devices based on them, as well as the results on surface gettering GaAs by REE films in order to obtain high-resistivity materials for various purposes have been summarized.