

ОТ СПЛАВНЫХ КОНТАКТОВ К ЭПИТАКСИАЛЬНЫМ ГЕТЕРОСТРУКТУРАМ

Рассмотрено развитие научного направления в СФТИ, связанного с изучением процессов взаимодействия металлических расплавов с поверхностями полупроводников при получении полупроводниковых приборных структур методами сплавления и жидкофазной эпитаксии.

Одно из направлений физики полупроводников и полупроводниковых приборов, которое развивалось с начала исследования полупроводников в Томске, было связано с получением активных и контактных областей полупроводниковых приборов путем кристаллизации их из жидкой фазы и изучением характеристик таких областей в связи с условиями изготовления.

Начало исследованиям явлений на границе металлического расплава и полупроводниковой подложки положили работы А.П. Вяткина, инициированные В.А. Пресновым, в которых изучалось образование сплавных переходов в германии. В дальнейшем в работах А.П. Васильева, А.П. Вяткина, У.М. Кулиша эти исследования были распространены на кремний и арсенид галлия. Исследованиями сплавных выпрямляющих и невыпрямляющих контактов на антимониде галлия занимались К.Н. Федоров и А.П. Вяткин. Работы по жидкофазной эпитаксии арсенида галлия были начаты У.М. Кулишом с соавторами в 1967 г. как естественное развитие работ по сплавным контактам. С 1972 г. А.А. Вилисовым и В.П. Гермогеновым проводились исследования процесса получения и свойств эпитаксиальных гетероструктур на основе твердого раствора $Al_xGa_{1-x}Sb$.

В настоящей статье представлены некоторые результаты исследований, проводившихся в СФТИ по данному направлению.

1. НАЧАЛО ИССЛЕДОВАНИЙ: ОТ ГЕРМАНИЯ К СОЕДИНЕНИЯМ $A^{III}B^V$

Одним из наиболее ранних методов получения контактных областей полупроводниковых приборов – $p-n$ -переходов и невыпрямляющих контактов – явился метод сплавления. Метод заключается в помещении навески чистого металла, металлического сплава или композиции металлов на очищенную поверхность полупроводника. При нагреве системы в вакууме или в атмосфере газа происходит полное или частичное (за счет контактного плавления) расплавление навески с образованием раствора полупроводника в расплавленном металле. При последующем охлаждении системы на подтравленной поверхности полупроводника осаждается слой (называемый рекристаллизованным), свойства которого отличаются от свойств исходного полупроводника (подложки).

С 1957 г. появляются первые публикации А.П. Вяткина с соавторами, посвященные исследованиям процессов образования и характеристик сплавных контактов к германию [1 – 5].

При создании сплавного контакта важной стадией является формирование межфазной границы жидкая фаза – подложка после расплавления навески. На этой стадии закладываются площадь и форма будущего перехода в полупроводнике. Для контроля за процессами смачивания и растекания А.П. Вяткиным с сотрудниками была изготовлена специальная установка, позволяющая вести визуальное наблюдение за поведением навесок непосредственно в процессе сплавления. Схема установки показана на рис. 1. На рис. 2 в

качестве примера приведены фотографии процесса сплавления в германий навески индия.

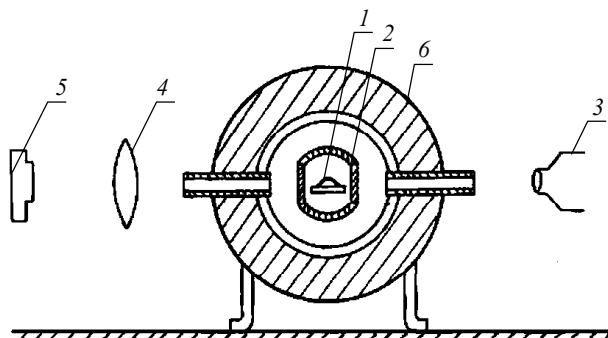


Рис. 1. Схема установки для фотографирования сплавного процесса [5]: 1 – образец; 2 – кварцевая ампула; 3 – осветитель; 4 – фокусирующая линза; 5 – фотокамера; 6 – печь

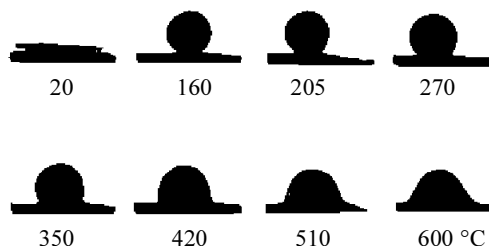


Рис. 2. Фотографии сплавления в Ge навески In [5]

В работах А.П. Вяткина было установлено, что закономерности смачивания полупроводника металлом имеют определяющее значение для геометрии перехода. При этом показано, что растекание металла по растворяющейся поверхности полупроводника представляет собой более сложный процесс, чем обычное смачивание жидкостью поверхности твердого тела. Была обнаружена анизотропия смачивания различных кристаллографических поверхностей германия индием. Величина краевого угла θ , характеризующего смачивание главных плоскостей кристалла Ge, оказалась наименьшей для плоскости (111):

$$\theta_{(111)} < \theta_{(110)} < \theta_{(100)}, \quad (1)$$

что приводило к формированию на этой грани наиболее плоских переходов.

Было показано, что анизотропия смачивания обусловлена различными значениями поверхностной энергии границы расплав – подложка, которая является минимальной для грани (111). Кроме того, установлено, что на краевой угол смачивания влияет поверхностное натяжение расплава, величина которого зависит от поверхностной активности примесей, как попадающих из подложки в процессе ее растворения, так и специально вводимых в расплав.

Исследование сплавных германиевых диодов показало, что процесс смачивания влияет и на их элект-

трические характеристики. Использование сплава In – Ga – Ag, содержащего поверхностно-активный по отношению к индию элемент – серебро, улучшало ровность $p - n$ -перехода, уменьшало число несмоченных, шунтирующих участков поверхности и снижало обратный ток диодов.

Изучение процессов образования сплавных контактов к германию позволило объяснить причины разброса характеристик германиевых $p - n - p$ - и $n - p - n$ -транзисторов [1, 2].

Таким образом, особенностью данных исследований явилось то, что они с самого начала охватывали весь круг физических и физико-химических процессов, относящихся к образованию сплавных структур: смачивание полупроводника металлом, растворение полупроводника, формирование границы раздела и объема рекристаллизованного слоя, захват легирующей примеси. Изучалось влияние условий сплавления на эти процессы и, как результат, на электрические характеристики образующихся структур – $p - n$ -переходов и омических контактов [5].

Эти исследования положили начало новому направлению в СФТИ – изучению процессов формирования и характеристик сплавных и эпитаксиальных полупроводниковых структур.

Закономерности образования высокотемпературных сплавных контактов к кремнию исследовались в работах У.М. Кулиша [6]. Им изучалось взаимодействие металлов Al, Ag, Au и полупроводника в процессе контактного плавления, когда жидкая фаза образуется при температурах ниже температур плавления взаимодействующих твердых фаз. Такое плавление возможно в системах эвтектического типа через образование прослоек твердых растворов на контактирующих поверхностях и их распад с образованием жидкой фазы. В работе [6] показано, что при контактном плавлении хорошее смачивание кремния расплавом наблюдается при температурах, незначительно превышающих температуру эвтектики. При этом площадь образующегося контакта зависит от кристаллографической ориентации подложки.

Важным результатом было установление влияния легирующей примеси, находящейся в полупроводнике или металле-растворителе, на растворимость кремния в металле. Это влияние не удалось объяснить в рамках теории регулярных растворов. Качественное объяснение полученным результатам было дано с использованием электронной теории растворов К. Вагнера [7].

2. КОНТАКТЫ К СЛОЖНЫМ ПОЛУПРОВОДНИКАМ

2.1. Смачивание и растворение полупроводника металлом

Еще в первых работах А.П. Вяткина сплавной метод был использован для изготовления невыпрямляющих высокотемпературных контактов к новым тогда полупроводникам – антимониду алюминия и арсениду галлия [5]. Широкие исследования сплавных выпрямляющих и невыпрямляющих переходов в полупроводниковых соединениях типа $A^{III}B^V$ были вы-

полнены учениками А.П. Вяткина: А.П. Васильевым, У.М. Кулишом, К.Н. Федоровым.

А.П. Васильевым изучался процесс формирования $p - n$ -переходов при сплавлении олова в арсенид галлия [8 – 12]. При этом большое внимание было уделено влиянию кристаллографической ориентации подложки на процесс сплавления и характеристики переходов. На рис.3 показана температурная зависимость контактного угла смачивания оловом различных кристаллографических плоскостей GaAs [9]. Анизотропия контактного угла характеризуется соотношением

$$\theta_{(111)B} < \theta_{(111)A} < \theta_{(110)} \leq \theta_{(100)}, \quad (2)$$

подобным соотношению (1) для германия. Наилучшее смачивание наблюдается для поверхности (111)В.

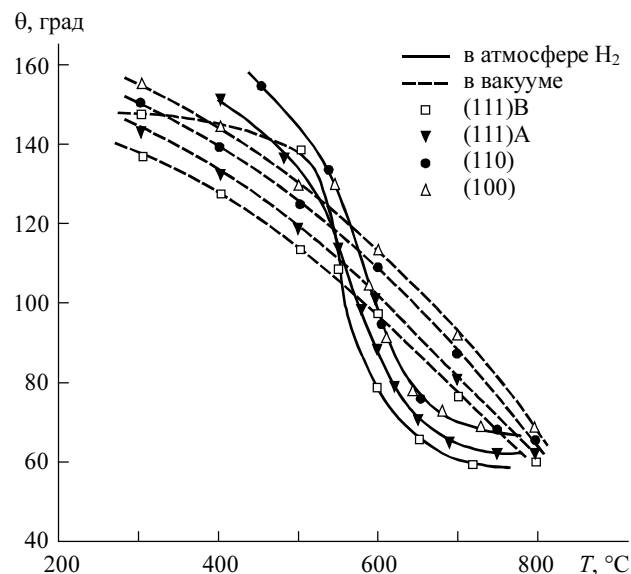


Рис. 3. Температурные зависимости контактного угла смачивания оловом различных плоскостей GaAs [9]

Оказалось далее, что кристаллографическая ориентация поверхности подложки существенно влияет на скорость растворения GaAs оловом и на форму образующегося $p - n$ -перехода. Максимальная скорость растворения наблюдается в направлении [111]В, минимальная – в направлении [111]А.

Анизотропия растворения проявлялась особенно резко при малых скоростях растворения кристалла GaAs, имеющих место при низких температурах или при растворении в частично насыщенном расплаве. При сплавлении олова в арсенид галлия в условиях, близких к равновесным, наиболее плоский фронт образовывался на плоскости (111)В. Сферический фронт сплавления с наибольшей кривизной наблюдался на плоскости (100), имеющей большую скорость растворения, но плохое смачивание жидким металлом (рис. 4) [11]. Существенное влияние на форму сплавных контактов, а следовательно, на глубину залегания электронно-дырочных переходов оказывает размер навески электродного материала. При сплавлении малых навесок одновременное проявление анизотропии смачивания поверхности и анизотропии растворения полупроводника металлом вдоль различных кристаллографических направлений приводит к различию формы контактов и раз-

личной глубине сплавления металла на разных кристаллографических плоскостях [9].

А.П. Васильевым была исследована растворимость арсенида галлия в олове при различных температурах и экспериментально построена диаграмма состояния квазибинарной системы арсенид галлия – олово [12, 13].

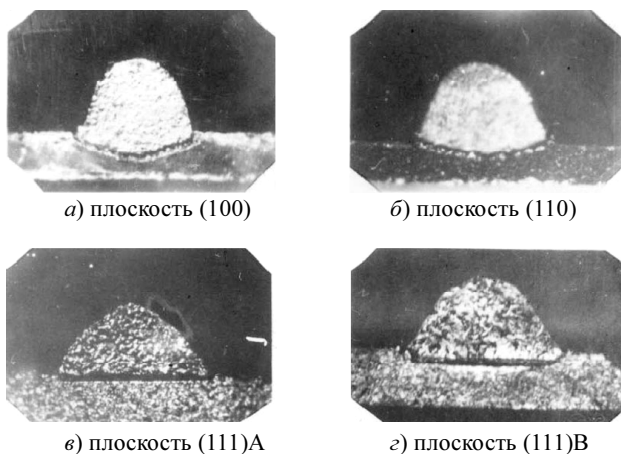


Рис. 4. Поперечные шлифы $p-n$ -переходов, полученных сплавлением олова в пластины p -GaAs с различной ориентацией поверхности [11]

Влияние примесей, легирующих подложку, а также растворенных в жидком металле, на растворимость GaAs изучалось в работах У.М. Кулиша и А.П. Васильева [6, 14]. Установлено, что как и в случае кремния, примеси в металле или в GaAs, а также водородная среда оказывают заметное влияние на растворимость полупроводника в жидкой фазе. Это влияние было объяснено с привлечением электронной теории растворов [7].

Основные закономерности смачивания и растворения Ge, Si и GaAs металлами подтвердились и при изучении процесса образования сплавных контактов к антимолиду галлия в работах К.Н. Федорова [15, 16]. В этих работах наблюдалась анизотропия смачивания антимолида галлия жидкими индием, оловом и сплавом Sn+Te. При этом лучше смачивались грани, обладающие меньшей удельной поверхностной энергией $\sigma_{\text{т}}$. Влияние примесей на смачиваемость GaSb определялось их поверхностной активностью в жидком металле. Так, теллур, являясь поверхностно-активной добавкой в олове, значительно улучшал смачиваемость поверхности антимолида галлия. Соотношение скоростей растворения главных кристаллографических плоскостей антимолида галлия в олове

$$v_{(111)B} > v_{(100)} > v_{(110)} > v_{(111)A} \quad (3)$$

совпадало с аналогичным соотношением для скоростей растворения GaAs [12].

К.Н. Федоровым [16] установлено также влияние примеси Te на растворимость GaSb в олове. Однако в отличие от автора работы [6] для объяснения полученного результата была привлечена теория В.К. Семенченко [17], согласно которой растворимость возрастает при уменьшении разности поверхностных натяжений растворителя и растворяемого вещества. Поэтому легирующая примесь, изменяющая поверхностное натяжение подложки $\sigma_{\text{п}}$ или металла-рас-

творителя $\sigma_{\text{р}}$ в сторону уменьшения $|\sigma_{\text{п}} - \sigma_{\text{р}}|$, должна увеличивать растворимость полупроводника в металле. Эти соображения позволили К.Н. Федорову объяснить целый ряд результатов по растворимости GaSb и GaAs [16].

2.2. Захват легирующих примесей

При исследованиях электрических характеристик сплавных диодов обнаружилось различие в уровнях легирования рекристаллизованных слоев, выращиваемых на полярных (111)А- и (111)В-гранях арсенида галлия. Так, при сплавлении Sn в GaAs концентрация электронов в рекристаллизованных слоях на поверхности (111)В оказалась выше, чем в (111)А-слоях [12]. Было установлено, что это различие не связано с влиянием скорости роста на коэффициент распределения примеси. Данный результат является достаточно общим, поскольку этот характер анизотропии коэффициента распределения олова подтвердился в последующих работах разных авторов по выращиванию эпитаксиальных слоев GaAs:Sn из галлиевых растворов.

Модель, объясняющая влияние кристаллографической ориентации на коэффициент распределения примеси при росте полярных граней, была предложена в работах У.М. Кулиша [6, 18]. Согласно этой модели, примесь, являющаяся поверхностно-активной, скапливаясь на межфазной границе кристалл – расплав, понижает свободную энергию системы. Поэтому она должна слабее захватываться растущим кристаллом, чем поверхностно-инактивная примесь, уменьшение концентрации которой в адсорбционном слое за счет перехода в объем кристалла является энергетически выгодным. В соответствии с развитыми в работах [6, 18] представлениями характер активности примеси по отношению к межфазной границе зависит от типа атомов, которыми ограничена растущая полярная грань. В качестве критерия использовалось сравнение атомных объемов атомов грани полупроводника и легирующей примеси. Вероятно, модель не является бесспорной, однако она позволила качественно объяснить влияние полярности грани (111) на различие коэффициентов распределения примесей в ряде соединений $A^{III}B^V$.

Возрастание скорости роста рекристаллизованного слоя приводило к существенному увеличению коэффициента распределения примеси. Неравновесный захват атомов Sn при сверхбольших скоростях охлаждения позволил В.А. Глушенко получить рекристаллизованные слои n -GaAs с концентрацией доноров до $(5 \div 7) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и изготовить туннельные диоды с высокой пиковой плотностью тока и рекордным быстродействием [19].

Анизотропия захвата легирующей примеси при сплавлении олова в пластины антимолида галлия с различной ориентацией поверхности была обнаружена в работе [16].

Таким образом, в многочисленных экспериментах была выявлена анизотропия коэффициентов распределения легирующих примесей, свидетельствующая о том, что захват примеси в рекристаллизованный слой определяется поверхностными свойствами подложки, т.е. является существенно неравновесным процессом.

2.3. Структура рекристаллизованных слоев

В работах Б.Г. Захарова и А.П. Васильева [10, 12, 20] изучались морфология поверхности и структурное совершенство рекристаллизованных слоев GaAs:Sn. Выяснено, что основными дефектами в слоях являются дислокации, дефекты упаковки и двойники. На основе металлографических и рентгеновских исследований показано, что слои, полученные в результате сплавления олова в арсенид галлия с ориентацией поверхности (111)В, имеют большую концентрацию атомов примеси и на порядок большую плотность дислокаций (свыше 10^7 см^{-2}), чем слои на (111)А-поверхности. В области $p-n$ -перехода (на границе подложки и рекристаллизованного слоя) наблюдалась повышенная плотность дислокаций (рис. 5) [20]. Причинами более высокой плотности дислокаций в (111)В-слоях, по мнению авторов, являлись большая концентрация легирующей примеси Sn, большие градиенты этой концентрации и большая скорость роста грани (111)В.

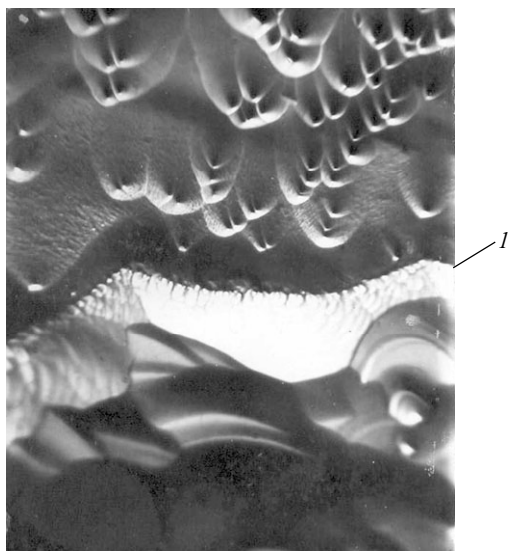


Рис. 5. Дислокационные ямки травления вблизи границы (1) рекристаллизованного слоя GaAs:Sn (вверху) и подложки ($\times 1000$) [20]. Ориентация подложки (111)В

В слоях и $p-n$ -переходах, полученных сплавлением сплава In+Zn в n -GaAs, различия в концентрации примеси и степени совершенства для А- и В- ориентаций оказались незначительными.

Структура сплавных контактов арсенида галлия с золотом и серебром, формируемых при температурах ниже температуры плавления металла, исследовалась в работе [21]. Такие контакты образуются за счет контактного плавления. С использованием рентгенографического и термографического анализа было показано, что в этом случае между металлом и полупроводником образуется переходный слой в виде контактного сплава, представляющего собой продукт взаимодействия контактируемых веществ. При сплавлении серебра контактный сплав представляет эвтектику Ag – GaAs. В случае контактов с золотом в сплаве в зависимости от условий изготовления могут преобладать эвтектика Au – GaAs или химическое соединение галлия с золотом.

В работах В.П. Воронкова и А.А. Вилисова [22, 23] исследовались гетероструктуры, получаемые непосредственным сплавлением Ge и GaAs. Образующиеся в процессе контактного плавления структуры имели достаточно сложное строение. Рекристаллизованный слой представлял собой твердый раствор $\text{Ge}_{0,85}(\text{GaAs})_{0,15}$. В исходной пластине Ge возникал $p-n$ -гомопереход за счет диффузии атомов мышьяка и галлия из жидкой фазы. В подложке же GaAs образовывался диффузионный слой, легированный германием.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что строение, состав и дефектность рекристаллизованных слоев сложным образом зависят от природы исходных полупроводника и металла, а также от кристаллографической ориентации подложки, состава газовой среды и режима сплавления, определяющих характер процессов смачивания, растворения, кристаллизации, образования дефектов, диффузии примесей.

2.4. Электрические характеристики контактов: влияние режима сплавления и ориентации подложки

В работах А.П. Васильева, У.М. Кулиша, З.М. Алексеевой и других [11, 12, 24] было показано, что кристаллографическая ориентация подложки (в частности, полярность арсенида галлия в направлении [111]) оказывает существенное влияние на электрические характеристики сплавных $p-n$ -переходов. Так, диоды, полученные при сплавлении олова в подложку p -GaAs с ориентацией поверхности (111)А (А-диоды), имели значительно большие обратные критические напряжения и меньшие обратные токи, чем диоды, образованные на поверхности (111)В (В-диоды) (рис. 6) [12]. В то же время В-диоды имели большие плотности прямых токов и меньшие напряжения отсечки, чем А-диоды. Полученные результаты были объяснены различием концентраций легирующих

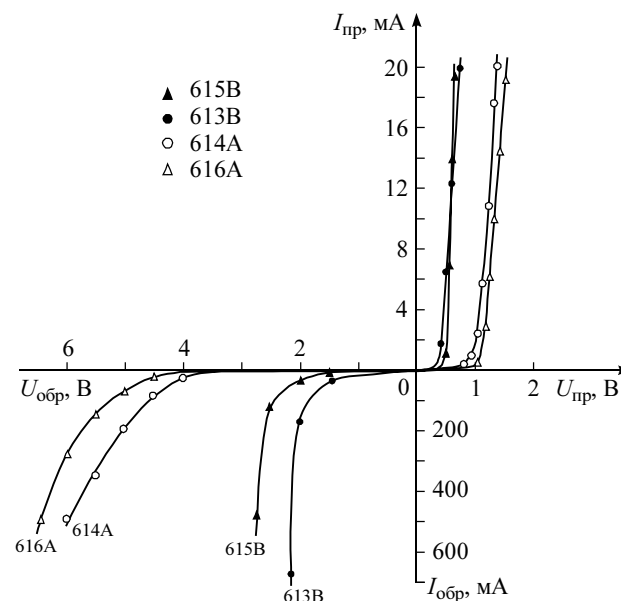


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики диодов, полученных сплавлением олова в пластины p -GaAs с ориентациями (111)А (диоды 614, 616) и (111)В (диоды 613, 615) [12]

примесей и структурных дефектов в рекристаллизованных слоях и в области $p - n$ -переходов на (111)А- и (111)В-подложках.

Значительное влияние на вольт-амперные характеристики переходов в арсениде галлия оказывала температура сплавления. В $p - n$ -переходах, полученных вплавлением олова в p -GaAs, с увеличением температуры сплавления возрастали обратные критические напряжения и напряжения отсечки прямого тока. Эти изменения объяснялись улучшением совершенства структуры рекристаллизованной области при повышении температуры процесса.

При вплавлении навески In+Zn, содержащей акцепторную примесь цинка, в n -GaAs образующиеся В-диоды имели несколько большее пробивное напряжение по сравнению с А-диодами.

Влияние режима сплавления на электрические характеристики туннельных диодов исследовалось З.М. Алексеевой [11, 25]. Туннельные $p - n$ -переходы получались вплавлением олова в подложки из вырожденного p -GaAs. При увеличении температуры сплавления от 350 до 600 °С отношение токов максимума I_p и минимума I_v вольт-амперной характеристики изменялось по кривой с максимумом. Первоначальное возрастание отношения I_p/I_v объяснялось увеличением растворимости олова в арсениде галлия с повышением температуры, последующее снижение отношения – уменьшением концентрации электронов в n -области за счет компенсации доноров атомами Zn, диффундирующими из подложки.

Величина тока максимума I_p туннельных диодов, изготовленных на подложке p -GaAs с ориентацией (111)В, была больше, чем диодов на (111)А-подложках. Это объясняется большей концентрацией атомов Sn в рекристаллизованных (111)В-слоях.

Полученные результаты показывают, что характеристики образующихся при сплавлении контактных структур определяются не только уровнем легирования исходной подложки и составом жидкой фазы, но также ориентацией подложки и температурным режимом сплавления, определяющими растворимость примесей, коэффициенты их диффузии и дефектность рекристаллизованного слоя.

3. ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ

3.1. Арсенид галлия

В 1963 г. появилась пионерская работа Г. Нельсона, в которой был описан метод жидкофазной эпитаксии полупроводников [26]. В этом методе жидкая фаза – предварительно приготовленный раствор полупроводника в расплавленном металле – заливается на поверхность полупроводниковой подложки. В процессе охлаждения в определенном интервале температура на подложке вырастает эпитаксиальный слой, свойства которого определяются составом жидкой фазы и условиями выращивания. После завершения выращивания расплав удаляется с подложки.

Переход к выращиванию слоев полупроводниковых соединений методом жидкофазной эпитаксии явился естественным развитием работ, проводившихся в лаборатории полупроводников СФТИ по изуче-

нию сплавных переходов. Опыт, накопленный при исследованиях межфазных взаимодействий, процессов формирования металлургической границы, влияния примесей на свойства расплавов и рекристаллизованных слоев, влияния условий сплавления на электрические характеристики $p - n$ -переходов, сыграл большую роль в постановке и совершенствовании методик получения эпитаксиальных структур и управления их свойствами.

Первые работы У.М. Кулиша с соавторами по жидкофазной эпитаксии арсенида галлия появились в 1969 г. В работе [27] исследовались электрофизические свойства слоев p -GaAs, легированных германием. Было показано, что Ge в условиях жидкофазной эпитаксии выступает как акцепторная примесь. С увеличением температуры эпитаксии в интервале (850 – 900) °С концентрация атомов Ge и дырок в слое снижалась. Концентрация дырок в слоях, выращенных на подложках с ориентацией (111)В, была в 2 – 3 раза выше, чем в (111)А-слоях. Были выращены слои с концентрацией дырок до $(3 - 4) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, на которых были изготовлены сплавные туннельные диоды [28].

Дальнейшие исследования в области жидкофазной эпитаксии GaAs были направлены на выяснение зависимости электрических и излучательных свойств $p - n$ -структур от условий их формирования: температурного режима эпитаксии, типа легирующей примеси, кристаллографической ориентации подложки, характера последующей термообработки структур [29, 30].

Эпитаксиальные структуры в работах [29, 30] получались на сильнолегированных подложках, имели высокий уровень легирования примесью и предназначались, главным образом, для изготовления лазерных диодов. Наименьшая плотность порогового тока лазерной генерации была достигнута в диодах на основе слоев GaAs:Sn, выращенных на подложках с ориентацией (111)В, и составляла $2,5 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$ при импульсной накачке. Для лазеров из GaAs это был неплохой результат. Однако к тому времени в лаборатории Ж.И. Алферова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР) уже были созданы лазеры на основе двойных гетероструктур из твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, которые имели на порядок меньшую плотность тока и работали при комнатной температуре в непрерывном режиме [31, 32]. По этой причине работы по лазерным структурам из арсенида галлия были в СФТИ прекращены.

В целом, при получении эпитаксиальных переходов в арсениде галлия проявились многие закономерности, ранее установленные для процессов формирования сплавных контактов: анизотропия скорости роста, легирования, степени кристаллического совершенства слоев, диффузия примесей через металлургическую границу. Отличиями процесса эпитаксии GaAs явились – отсутствие проблем со смачиванием подложек галлиевыми расплавами и более широкие возможности для управления уровнем легирования эпитаксиальных слоев.

3.2. Эпитаксия антимонида галлия-алюминия

Метод жидкофазной эпитаксии оказался чрезвычайно продуктивным для получения слоев твердых растворов полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Мощный импульс к исследованиям гетероструктур на основе твердых растворов дали работы сотрудников Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе АН СССР под руководством Ж.И. Алферова. В этих работах была исследована система твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$, разработаны методы получения гетероструктур на ее основе с использованием жидкофазной эпитаксии и созданы различные типы приборов из $Al_xGa_{1-x}As$ [31, 32]. Благодаря слабой зависимости периода решетки от состава, на основе этого твердого раствора удалось получить гетеропереходы с характеристиками, близкими к идеальным, и к настоящему времени $Al_xGa_{1-x}As$ стал классическим, модельным материалом при получении и изучении свойств гетероструктур различного типа.

В Сибирском физико-техническом институте в течение 1972 – 1997 гг. – вначале А.А. Вилисовым и В.П. Гермогеновым, а затем В.П. Гермогеновым с сотрудниками – был выполнен цикл работ, связанных с получением и исследованием твердого раствора $Al_xGa_{1-x}Sb$ и созданием приборных структур на его основе. Оптоэлектронные приборы из $Al_xGa_{1-x}Sb$ способны работать в важном для практики оптического диапазоне с длинами волн $0,8 \div 1,7$ мкм. Период решетки данного твердого раствора также слабо зависит от состава, и на основе $Al_xGa_{1-x}Sb$ удается получать достаточно совершенные слои и гетероструктуры. Наконец, в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}Sb$ при изменении содержания $AlSb$ x от 0 до 1 наблюдается смена типа абсолютных минимумов зоны проводимости в последовательности Γ, L, X . Это обстоятельство представляет интерес в физическом плане и может быть использовано для создания приборных структур.

К моменту начала исследований в СФТИ $Al_xGa_{1-x}Sb$ и структур на его основе в литературе практически отсутствовали сведения о получении этого твердого раствора эпитаксиальными методами. По этой причине целью исследований ставилась разработка физических основ технологии получения слоев и приборных структур из данного полупроводникового материала. В получении твердого раствора $Al_xGa_{1-x}Sb$ принимали участие сотрудники СФТИ З.В. Коротченко и Я.И. Отман, исследованиями свойств эпитаксиальных слоев занимались О.М. Ивлева и Л.Е. Эпиктетова, изучением электрических и фотоэлектрических характеристик структур – Н.К. Максимова, В.А. Позологин, Л.С. Хлудкова.

В течение первых лет работы был изучен галлиевый угол фазовой диаграммы тройной системы Ga – Al – Sb для температур 450 – 600 °С. Найдены соотношения между равновесными составами жидкой и твердой фаз [33, 34].

Исследовалось поведение неравновесной межфазной границы подложка/расплавы Ga+Al+Sb в процессе эпитаксии. Результаты изучения смачивания подложки GaSb расплавами Ga+Al и Ga+Al+Sb показали, что коэффициент растекания K_p расплава, содержащего алюминий, т.е. отношение площади смоченного участка подложки к площади сечения расплава, уменьшается при понижении температуры смачивания и при повышении содержания алюминия в расплаве (до значений $K_p < 1$ при $T < 550$ °С). Совокупность полученных результатов, в том числе существенное отли-

чие значений K_p от известных для случаев смачивания GaSb расплавами олова и индия [16], удалось объяснить с использованием следующих предположений: 1) удельная межфазная энергия границы GaSb – расплавы Ga+Al+Sb превышает поверхностную энергию σ_{GaSb} ; 2) в непосредственном контакте с жидкой фазой находится не антимонид галлия, а образовавшийся после смачивания слой твердого раствора.

Было установлено, что подтравливание подложки GaSb недосыщенным или «насыщенным» тройными расплавами (Ga+Al+Sb) приводит к резкому искривлению межфазной границы, появлению на ней микроизломов и к формированию включений растворителя вблизи гетерограницы при последующем росте эпитаксиального слоя $Al_xGa_{1-x}Sb$ [34 – 36] (рис. 7). Показано, что такое поведение межфазной границы обусловлено особенностями установления термодинамического квазиравновесия между бинарной подложкой и тройным расплавом. Схема образования микровыступа на межфазной границе в результате одновременного протекания процессов растворения и роста твердой фазы показана на рис. 8 [36]. Были выяснены причины образования основных типов объемных структурных дефектов (включений растворителя, неоднородностей состава) и поверхностных несовершенств (углублений и пирамид роста) в слоях $Al_xGa_{1-x}Sb$ [35, 36].



Рис. 7. Включения растворителя в гетероструктуре $Al_xGa_{1-x}Sb/GaSb$ [35]

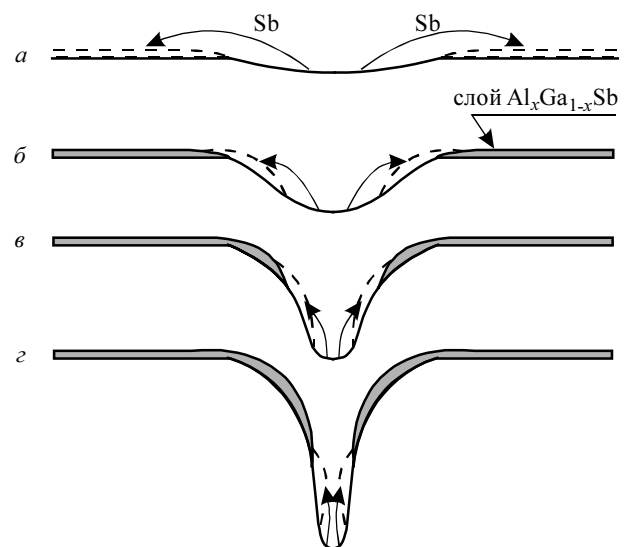


Рис. 8. Схема образования микровыступа на фронте растворения подложки GaSb неравновесным тройным расплавом Ga+Al+Sb [36]

Было показано, что для образования устойчивой межфазной границы подложка – расплав Ga+Al+Sb переохладение расплава в момент контакта с подложкой должно превышать определенную критическую величину, зависящую от состава расплава и температуры (рис. 9) [36 – 38].

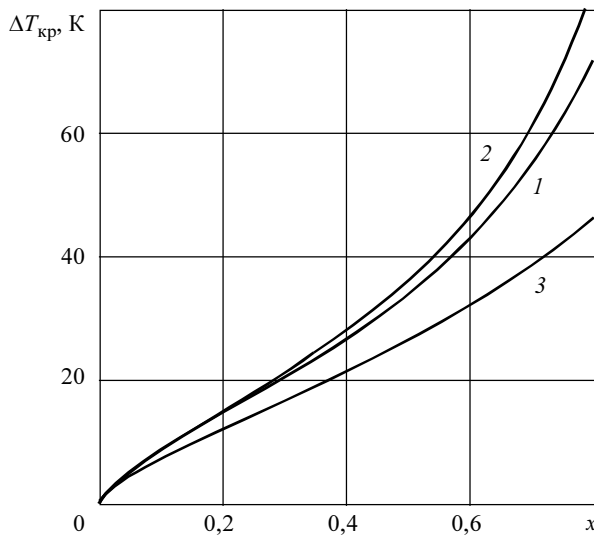


Рис. 9. Зависимость величины критического переохладения расплава от состава $Al_xGa_{1-x}Sb$, рассчитанная для различных параметров взаимодействия элементов в жидкой фазе. Температура смачивания 873 К [36]

Для управления электрофизическими свойствами слоев $Al_xGa_{1-x}Sb$ был проведен теоретический анализ зависимости коэффициента распределения легирующей примеси от состава твердого раствора. С этой целью модель G.B. Stringfellow, с использованием которой рассчитывались коэффициенты распределения доноров в двойных соединениях типа $A^{III}B^V$ [39], была распространена на случай легирования идеального тройного твердого раствора $A_xB_{1-x}C$. Получены выражения для коэффициентов распределения атомов примесей, размещающихся как в смешанной подрешетке (AB), так и в подрешетке элемента C [40, 41].

Экспериментально были определены тип электрической активности и коэффициенты распределения легирующих примесей Zn, Si, Ge, Sn, Pb, Te в слоях $Al_xGa_{1-x}Sb$ различного состава. Показано, что в соответствии с результатами расчета коэффициенты распределения всех этих примесей уменьшаются с увеличением x [41, 42].

Интересным результатом оказалась установленная зависимость электрофизических свойств слоев GaSb и $Al_xGa_{1-x}Sb$ не только от состава раствора-расплава, но и от его предыстории. Так, эффективность легирования теллуром антимида галлия и твердого раствора, а также люминесцентные свойства таких слоев существенно зависели от способа и режима введения теллура в расплав [36]. Использование дополнительного отжига расплава Ga+Te увеличивало концентрацию электронов и эффективность люминесценции. Аналогично этому, выяснилось, что для воспроизводимого получения слоев $Al_xGa_{1-x}Sb:As$ с требуемым периодом решетки необходим тщательный контроль условий введения мышьяка в расплав (температуры и времени растворе-

ния GaAs). Эти результаты были объяснены тем, что атомы элементов, образующих тугоплавкие соединения с компонентами расплава (в данном случае атомы Te или As), могут находиться в расплаве в виде метастабильных многоатомных группировок различного типа. В этом случае для перестройки микроструктуры расплава необходим его специальный перегрев.

Решение вышеупомянутых проблем позволило создать на основе $Al_xGa_{1-x}Sb$ барьерные структуры нескольких типов и изготовить образцы конкретных полупроводниковых приборов: фотодиода с барьером Шоттки Pd/ $Al_xGa_{1-x}Sb(As)$ на диапазон длин волн $1,0 \div 1,3$ мкм; $p-n$ -фотодиода на длину волны 1,3 мкм; тензорезистора из $n-Al_xGa_{1-x}Sb$; датчика гидростатического давления на основе поверхностно-барьерных структур [36].

3.3. Слои $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$

Закономерности, установленные в процессе выращивания слоев $Al_xGa_{1-x}Sb$, были использованы при оптимизации параметров эпитаксиальных структур на основе твердого раствора $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$. Работы по получению и исследованию структур из $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ для оптоэлектронных приборов проводились совместно с лабораториями жидкофазной эпитаксии и оптоэлектроники НИИ полупроводниковых приборов (г. Томск).

Была отработана технология выращивания эпитаксиальных слоев $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$, изопериодных с подложкой InP, в интервале составов $0,6 \leq y \leq 0,8$ (с шириной запрещенной зоны $0,96 \text{ эВ} \geq E_g \geq 0,85 \text{ эВ}$). Сложность выращивания слоев в этом интервале составов связана с термодинамической неустойчивостью твердой фазы в процессе эпитаксии. Расчеты [43] показывают, что в этом случае из жидкой фазы легко кристаллизуются две твердые фазы с периодами решетки, отличающимися от периода решетки InP. В нашей работе [44] было установлено, что так же, как и в случае расплавов Ga+Sb+Te и Ga+Al+Sb+As, свойства жидкой фазы In+Ga+As+P зависят не только от исходного состава и температуры, но и от предыстории расплава. Термообработка расплава в определенном режиме позволила резко улучшить качество эпитаксиальных слоев и получить слои требуемого состава.

В работе [45] исследовалось легирование слоев $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ акцепторной примесью марганца. Обнаружено, что сильное взаимодействие марганца с другими компонентами раствора-расплава приводит к тому, что состав выращенного слоя и морфология его поверхности зависят не только от состава расплава, но и способа его приготовления.

Показано также, что концентрация дырок в слоях зависит от состава твердого раствора и уменьшается с уменьшением y . Причинами этого являются уменьшение коэффициента распределения Mn-акцептора и увеличение степени компенсации.

Изложенные выше результаты свидетельствуют о том, что формирование гетероструктур на основе твердых растворов осложняется сильной неравновесностью границы жидкой и твердой фаз, наличием несоответствия периодов решетки на гетерограницах, а также сложным влиянием многокомпонентной жид-

кой фазы на вхождение атомов легирующей примеси в эпитаксиальный слой.

3.4. От оптоэлектронных – к детекторным структурам

В последнее десятилетие в развитых странах проводятся интенсивные исследования, направленные на создание детекторов рентгеновского излучения для медицинских диагностических систем (диапазон энергий квантов 20 – 120 кэВ). Одним из перспективных материалов для создания таких детекторов является высокоомный арсенид галлия.

Детекторы с активной областью из компенсированного хромом GaAs, сбор заряда в которых обусловлен, в основном, электронами, характеризуются большими эффективностями регистрации и сбора заряда. Это было продемонстрировано при создании в СФТИ детекторов на основе структур, полученных диффузией хрома в *n*-GaAs [46]. Однако в технологии детекторов на объемном материале существует ряд проблем: недостаточная воспроизводимость параметров приборов, относительно высокие значения темнового тока.

Поэтому большой интерес представляет сравнение характеристик высокоомных диффузионных структур и структур для детекторов, выращенных эпитаксиальными методами. Исследования детекторов на основе слоев арсенида галлия, выращиваемых методом жидкофазной эпитаксии, проводятся в настоящее время коллективом сотрудников Томского госуниверситета, Сибирского физико-технического института и ОАО «НИИ полупроводниковых приборов» (г. Томск).

Для создания эффективных рентгеновских детекторов на основе арсенида галлия толщина области поглощения должна превышать 100 мкм. Для отработки методики выращивания таких слоев было проведено исследование морфологии поверхности и толщины слоев GaAs, выращиваемых в различных условиях.

Были выяснены условия воспроизводимого получения методом жидкофазной эпитаксии слоев арсенида галлия толщиной до 500 мкм и слоев твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ ($x = 0,1 - 0,3$) толщиной до 100 мкм на подложках диаметром до 40 мм. Установлены особенности легирования арсенида галлия в широком интервале температур донорной примесью олова и сложного легирования примесью олова и глубокой акцепторной примесью хрома [47]. Выращены слои GaAs:Sn,Cr с удельным сопротивлением в интервале $2 \cdot 10^7 \div 1 \cdot 10^9$ Ом·см (рис. 10) [48, 49]. Получены также слои $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ с удельным сопротивлением до $4 \cdot 10^9$ Ом·см.

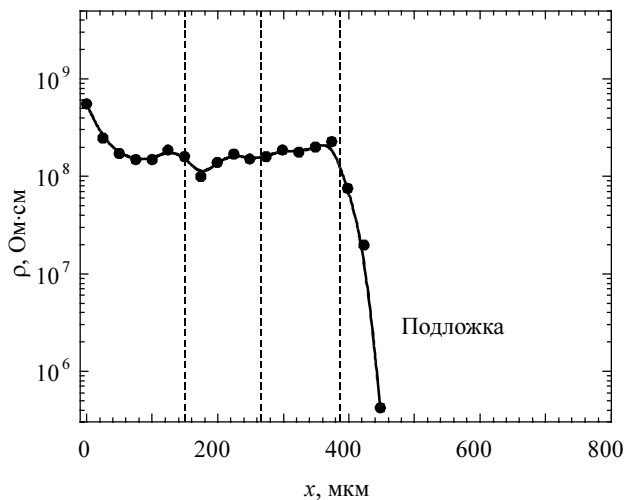


Рис. 10. Изменение величины удельного сопротивления по толщине трехслойной структуры GaAs:Sn,Cr. Пунктиром показаны границы слоев [48]

На основе выращенных высокоомных слоев *i*-GaAs:Sn,Cr изготовлены *p-i-n*-детекторы с толщиной рабочей области до 450 мкм. Детекторы характеризовались пониженной плотностью темнового тока ($1 \cdot 10^{-7}$ А/см² при напряжении –100 В) и эффективностью сбора заряда 90 – 100% при регистрации гамма-квантов с энергией 60 кэВ [48, 49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В лаборатории полупроводников, а затем в отделе физики полупроводников СФТИ в течение нескольких десятилетий развивалось научное направление, связанное с изучением процессов взаимодействия на границе жидкой фазы с поверхностью полупроводника и влияния этих процессов на свойства рекристаллизованных слоев и полупроводниковых приборных структур на их основе. Для целого ряда элементарных полупроводников, полупроводниковых соединений и их твердых растворов получены важные закономерности, характеризующие смачивание, растворение поверхности полупроводника, формирование металлургической границы, электрофизические свойства переходной области и объема рекристаллизованного (эпитаксиального) слоя. Прослежено влияние условий формирования контактных структур на их электрические и другие характеристики. Полученные закономерности нашли применение при создании приборных структур – фотодиодов, туннельных диодов, излучающих ИК-диодов, чувствительных элементов датчиков давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вяткин А.П. // ЖТФ. 1957. Т. 27. № 6. С. 1197 – 1204.
2. Вяткин А.П., Эйчин В.А. // Там же. С. 1205 – 1208.
3. Вяткин А.П., Селиванов Б.А. // Изв. вузов. Физика. 1958. № 5. С. 60 – 64.
4. Вяткин А.П. // Изв. вузов. Физика. 1959. № 2. С. 48 – 52.
5. Вяткин А.П. Исследование сплавных контактов полупроводников с металлами: Дис. ... канд. наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1959. 154 с.
6. Кулиш У.М. Исследование высокотемпературных сплавных контактов полупроводников с металлами: Дис. ... канд. наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1966. 211 с.
7. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М., 1957.
8. Вяткин А.П., Васильев А.П. // Поверхностные и контактные явления в полупроводниках. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1964. С. 219 – 232.
9. Вяткин А.П., Васильев А.П., Кулиш У.М. // Арсенид галлия: Сборник статей. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1968. С. 191 – 199.
10. Вяткин А.П., Васильев А.П. // Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводн. приборы. 1968. Вып. 5 (48). С. 51 – 57.

11. Вяткин А.П., Васильев А.П., Алексеева З.М., Преснов В.А. // Физика $p-n$ -переходов: Сборник статей. Рига: Зинатне, 1966. С. 147 – 155.
12. Васильев А.П. Исследование сплавных электронно-дырочных переходов в арсениде галлия: Дис. ... канд. наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1966. 201 с.
13. Васильев А.П., Вяткин А.П. // Изв. вузов. Физика. 1965. № 3. С. 152–153.
14. Кулиш У.М., Вяткин А.П., Васильев А.П. // Арсенид галлия: Сборник статей. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1968. С. 200 – 207.
15. Федоров К.Н., Вяткин А.П., Кулиш У.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 2. С. 197 – 201.
16. Федоров К.Н. Исследование сплавных контактов антимолибда галлия с металлами: Дис. ... канд. наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1972. 154 с.
17. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957. 492 с.
18. Кулиш У.М., Вяткин А.П. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1968. Т. 8. Ч. 2. С. 72 – 77.
19. Глуценко В.А., Ефимчик М.И., Закопайло В.М. // Матер. II Всес. науч.-техн. семинара «Пути повышения стабильности и надежности микроэлементов и микросхем». Рязань: Рязанский радиотехн. ин-т, 1982. С. 105 – 110.
20. Захаров Б.Г., Васильев А.П., Вяткин А.П. // Арсенид галлия: Сборник статей. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1968. С. 208 – 216.
21. Вяткин А.П., Ивлева О.М., Красильникова Л.М. и др. // Поверхностные и контактные явления в полупроводниках. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1964. С. 205 – 218.
22. Воронков В.П., Вилисов А.А., Вяткин А.П. // Докл. Юбилейн. науч.-техн. конф. радиофиз. факультета: Часть 1. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1973. С. 13 – 18.
23. Воронков В.П., Вилисов А.А., Балуба В.И., Вяткин А.П. // Арсенид галлия. Вып. 4. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1974. С. 252 – 255.
24. Вяткин А.П., Кулиш У.М. // Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводн. приборы. 1968. Вып. 5 (48). С. 58 – 65.
25. Алексеева З.М., Вяткин А.П., Лупин В.М., Кочерыгин Б.С. // Арсенид галлия: Сборник статей. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1968. С. 230 – 238.
26. Nelson H. // RCA Rev. 1963. V. 24. No. 4. P. 603 – 615.
27. Кулиш У.М., Лаврицев Т.Т., Вяткин А.П. // Арсенид галлия: Сборник статей. Вып. 2. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1969. С. 87 – 91.
28. Алексеева З.М., Кулиш У.М., Вяткин А.П., Захаров П.И. // Арсенид галлия: Сборник статей. Вып. 2. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1969. С. 224 – 227.
29. Кулиш У.М., Васильев А.П., Вяткин А.П. и др. // Арсенид галлия: Сборник статей. Вып. 3. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1970. С. 152 – 162.
30. Гермогенов В.П., Вяткин А.П. // Арсенид галлия. Вып. 4. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1974. С. 234 – 237.
31. Алферов Ж.И. Гетеропереходы в полупроводниках: Дис. ... докт. наук. Л.: ЛФТИ, 1970.
32. Алферов Ж.И. // УФН. 2002. Т. 172. № 9. С. 1068 – 1086.
33. Гермогенов В.П. // Докл. Юбилейн. науч.-техн. конф. радиофиз. факультета. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1973. Ч.1. С. 73 – 77.
34. Вилисов А.А., Вяткин А.П., Гермогенов В.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. № 9. С. 1528 – 1532.
35. Вилисов А.А., Гермогенов В.П., Ким Ф.С., Эпиктетова Л.Е. // Изв. вузов. Физика. 1976. № 6. С. 75 – 80.
36. Гермогенов В.П. Эпитаксиальные структуры на основе твердого раствора $Al_xGa_{1-x}Sb$ (физические основы технологии, свойства, применение): Дис. ... докт. наук. Томск: СФТИ при ТГУ, 1997. 442 с.
37. Гермогенов В.П., Позолотин В.А., Эпиктетова Л.Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 9. С. 1584 – 1585.
38. Гермогенов В.П., Позолотин В.А. // Изв. вузов. Физика. 1988. № 2. С. 47 – 52.
39. Stringfellow G.V. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. No 7. P. 775 – 783.
40. Вилисов А.А., Гермогенов В.П. // Изв. вузов. Физика. 1977. № 7. С. 10 – 14.
41. Вилисов А.А., Гермогенов В.П., Максимова Н.К., Эпиктетова Л.Е. // Изв. вузов. Физика. 1980. № 4. С. 19 – 25.
42. Вилисов А.А., Гермогенов В.П., Ким Ф.С., Эпиктетова Л.Е. // Изв. вузов. Физика. 1977. № 7. С. 15 – 21.
43. Kirpal E. // J. Cryst. Growth. 1984. V. 67. No 3. P. 441 – 457.
44. Антонов В.В., Гермогенов В.П., Пономарев С.В. и др. // Электрон. техн. Сер. 6. Материалы. 1991. № 4 (258). С. 20 – 22.
45. Гермогенов В.П., Ивлева О.М., Пономарев С.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 1992. № 1. С. 26 – 34.
46. Chmil V.V., Chuntunov A.P., Vorobiev A.P. et al. // Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Research. 1994. V. A340. P. 328 – 336.
47. Гуцин С.М., Пороховниченко Л.П., Гермогенов В.П., Шмаков О.Г. // Изв. вузов. Электроника. 2003. № 5. С. 32 – 37.
48. Айзенштат Г.И., Гермогенов В.П., Гуцин С.М. и др. // Вестник ТГУ. 2003. № 278. С. 81 – 86.
49. Auzenshtat G.I., Germogenov V.P., Guschin S.M. et al. // Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Research. 2001. V. A531, No. 1 – 2. P. 97 – 102.