

*К. т. н. Н. М. ВАКИВ, д. т. н С. И. КРУКОВСКИЙ,  
д. ф.-м. н. Д. М. ЗАЯЧУК, Ю. С. МИХАЩУК,  
Р. С. КРУКОВСКИЙ*

Украина, г. Львов, НПП «Карат»; НУ «Львовская политехника»  
E-mail: carat207@i.ua

Дата поступления в редакцию  
18.11.2009 г.

Оппонент к. т. н. Я. Я. КУДРИК  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ InP В СОСТАВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ ДИОДОВ ГАННА

*Рассмотрены особенности получения эпитаксиальных слоев InP с высокой подвижностью электронов из расплавов индия, легированного редкоземельными и изовалентными элементами.*

Генераторы на основе диодов Ганна могут быть использованы для контроля параметров технологических процессов, измерения перемещений, скорости, ускорения, направления движения подвижных объектов, химического состава вещества, влажности, проводимости, диэлектрической проницаемости, толщины слоев металлоизолированных структур, а также в разнообразной СВЧ навигационной аппаратуре и аппаратуре связи. Область их практического использования можно еще больше расширить, если удастся снизить их временную нестабильность, связанную с нелинейностью их импеданса и действием разных внешних и внутренних факторов. Тепловые эффекты при этом играют одну из определяющих ролей, усиливая другие механизмы дестабилизации работы генераторов, связанные с особенностями технологического процесса изготовления активных полупроводниковых элементов. Поэтому поиск технологических способов улучшения свойств эпитаксиальных структур, на основе которых изготавляются диоды Ганна, является задачей актуальной и практически важной.

Наиболее целесообразным с технологической точки зрения, экономически оправданным и обеспечивающим наилучшие электрофизическкие параметры слоев  $A_3B_5$ , является метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) с легированием расплавов редкоземельными элементами [1, 2].

В работе рассматривается один из вариантов этого метода получения высококачественных гетероструктур  $n^+-InP/n-InP$  для диодов Ганна с низкой концентрацией дефектов и высокой подвижностью электронов в активном слое, который базируется на применении комплексного легирования слоев InP редкоземельными (Yb) и изовалентными (Al) элементами в специально подобранных пропорциях. Эпитаксиальные слои InP, полученные таким способом, являются некомпенсированными и обладают низкой кон-

центрацией фоновых примесей и высокой подвижностью электронов. Причем эффект «очистки» эпитаксиальных слоев проявляется при незначительных концентрациях легирующих элементов Yb и Al, уменьшая вероятность загрязнения эпитаксиального слоя неконтролированными примесями из легирующего материала.

### Элементы технологии изготовления структур

Особенности влияния комплексного легирования в системе  $n^+-InP/n-InP$ , по сравнению с GaAs и его твердыми растворами, обусловлены значениями параметров взаимодействия химических элементов, коэффициентов сегрегации и диффузии элементов в этой системе. Важно также учесть высокую химическую активность редкоземельных элементов (РЗЭ) по отношению к фосфору, поскольку в результате химического взаимодействия этих элементов нарушается фазовое равновесие между раствором-расплавом и подложкой [3]. Это необходимо учитывать при наращивании эпитаксиальных слоев для воспроизведенного управления свойствами структур, полученных в результате комплексного легирования.

Эпитаксиальные слои InP выращивали методом ЖФЭ в графитовой слайдерной кассете из расплава индия (99,9999) на подложках полуизолирующего InP:Fe, ориентированных в кристаллографической плоскости (100). Температура начала эпитаксии составляла 680°C, интервал наращивания — 20°C. Кристаллизация слоев осуществлялась из переохлажденного раствора-расплава при скорости охлаждения 0,8°C. Алюминий и иттербий добавлялись в шихту непосредственно перед загрузкой в кассету. Для насыщения расплавов фосфором использовался поликристаллический InP с концентрацией свободных электронов  $(5—7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Гомогенизация раствора-расплава происходила в течение 1,5 ч в атмосфере водорода с точкой росы -70°C. Непосредственно перед началом наращивания слоя поверхность подложки InP:Fe частично растворялась в ненасыщенном расплаве индия. Толщина эпитаксиальных слоев составляла 3—5 мкм.

Для определения влияния комплексного легирования алюминием и иттербием на свойства эпитаксиальных слоев InP, полученных методом ЖФЭ из растворов-расплавов индия, было проведено несколько серий экспериментов, позволяющих установить оптимальное соотношение Al и Yb, при котором концен-

Работа выполнена в рамках государственной Программы развития наиболее конкурентоспособных направлений микроэлектроники в Украине.

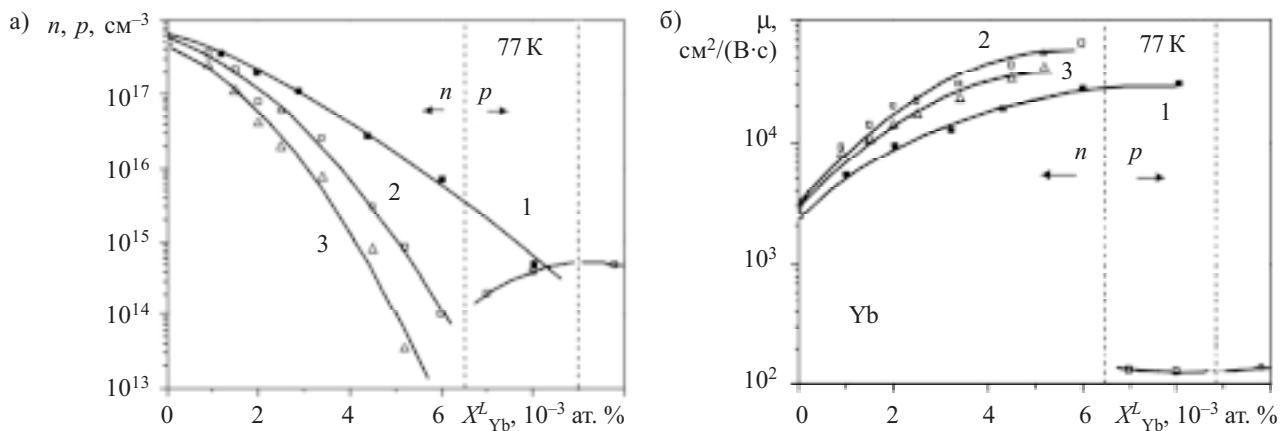


Рис. 1. Зависимость концентрации основных носителей (*а*) и их подвижности (*б*) в эпитаксиальных слоях InP от содержания Yb в растворе-расплаве индия при разном содержании Al (в ат. %):  
1 — 0; 2 —  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $3 \cdot 10^{-3}$

трация основных носителей достигает минимального, а их подвижность — максимального значения.

В первой серии экспериментов слои InP наращивались из нелегированных расплавов индия. Полученные эпитаксиальные слои имели *n*-тип проводимости с концентрацией электронов  $(6—7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и их подвижностью  $1500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при 300 К.

В следующих двух сериях экспериментов исследовалось влияние Yb, а также Al и Yb, на электрофизические свойства слоев InP, полученных из расплавов индия, легированного этими химическими элементами.

### Результаты исследования

Как видно из рис. 1, *а*, введение Yb в расплав индия приводит к уменьшению концентрации электронов в слоях InP, а при критической концентрации  $N_{\text{кр}}^{\text{Yb}}$  иттербия в растворе-расплаве происходит инверсия типа проводимости.

Уменьшение концентрации электронов в слоях InP сопровождается ростом их подвижности (рис. 1, *б*), максимальное значение которой достигается при количестве иттербия, близком к  $N_{\text{кр}}^{\text{Yb}}$ . При легировании расплавов индия одновременно алюминием и иттербием характер изменения концентрации и подвижности носителей заряда в слоях InP подобен тому, что наблюдается при легировании только редкоземельными элементами, но с определенными различиями. Добавление Al способствует уменьшению значения критической концентрации иттербия в расплаве, индия при этом становится тем меньше, чем больше добавляется алюминия. Наиболее чувствительной к одновременному (комплексному) легированию оказалась подвижность основных носителей заряда. Как видно из рис. 1, *б*, подвижность в слоях InP, комплексно легированных Yb и Al ( $1 \cdot 10^{-3}$  ат. %), достигает значений  $50000—60000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при 77 К, тогда как в слоях, легированных только иттербием, это значение не превышает  $25000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при той же температуре.

По результатам проведенных нами исследований было установлено, что максимального значения подвижность электронов достигает при содержании алю-

миния  $1 \cdot 10^{-3}$  ат. %. Увеличение этого количества алюминия в 2—3 раза, хотя и сопровождается еще некоторым уменьшением концентрации носителей (рис. 1, *а*, кривая 3), приводит к уменьшению их подвижности.

Фотолюминесцентные исследования образцов проводились при температуре 10 К. Возбуждение фотолюминофора осуществлялось аргоновым лазером с длиной волны 514,5 нм и мощностью 200 мВт/см<sup>2</sup>. Экспериментально изучалась зависимость интенсив-

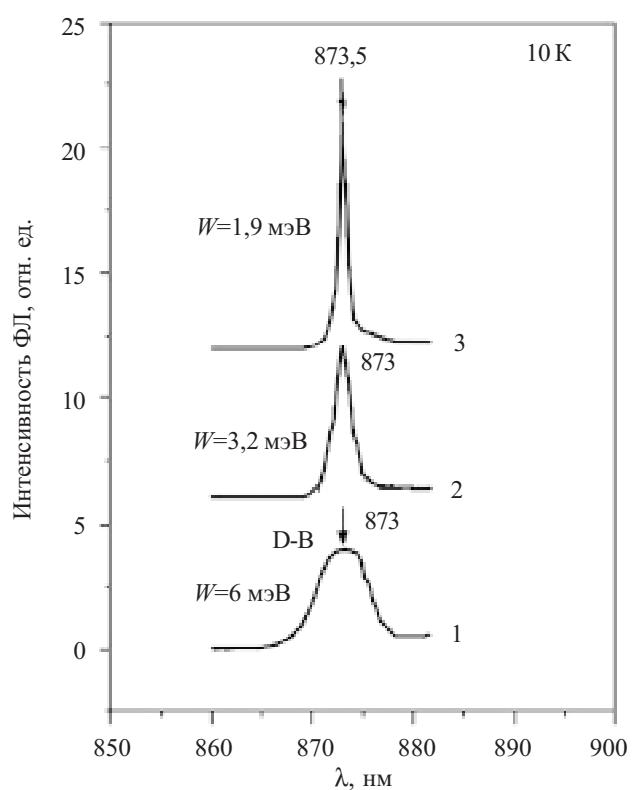


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев InP, полученных из расплавов In:  
1 — без легирования; 2 — при легировании Yb (5,2 ат. %); 3 — при комплексном легировании Yb (5,2 ат. %) и Al ( $1 \cdot 10^{-3}$  ат. %)

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

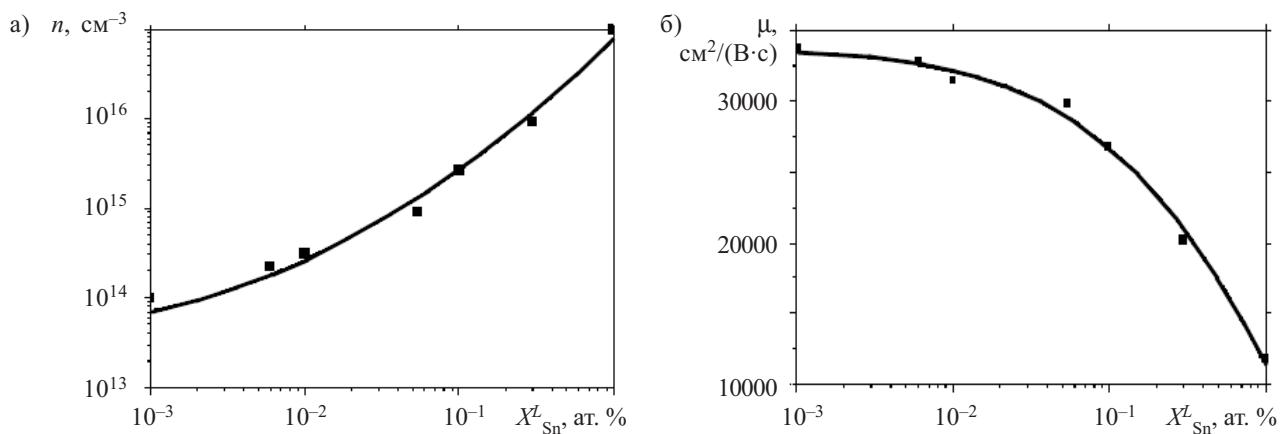


Рис. 3. Зависимость концентрации (а) и подвижности (б) электронов в эпитаксиальных слоях InP от содержания олова в растворе-расплаве индия при оптимальных значениях концентрации иттербия и алюминия

ности пиков экситонной и примесной люминесценции от концентрации Yb и Al в растворе-расплаве индия.

Низкотемпературные спектры фотолюминесценции образцов InP нелегированных (кривая 1), легированных оптимальным количеством Yb (кривая 2) и комплексно легированных Yb+Al (кривая 3), показаны на рис. 2. В спектрах нелегированных образцов InP с концентрацией носителей  $(5—6)\cdot10^{17} \text{ см}^{-3}$  (кривая 1, рис.2) присутствует полоса (D-B) полуширины  $W=6$  мэВ с максимумом при 873 нм, которая определяется переходами электронов из донорных уровней в валентную зону. В спектре фотолюминесценции эпитаксиального слоя, легированного оптимальным количеством Yb (рис. 2, кривая 2), доминирует полоса с максимумом при 873 нм, которая согласно [4] интерпретируется как полоса рекомбинации экситона. Полуширина этой полосы уменьшается при росте концентрации Yb в расплаве индия, и при оптимальной его концентрации принимает значение — 3,2 мэВ. Аналогичный эффект описан в [5, 6] для эпитаксиальных слоев InP, легированных редкоземельными элементами Ho и Nd. В эпитаксиальных слоях InP, полученных из растворов-расплавов индия, легированного оптимальным количеством Yb и Al (рис. 2, кривая 3), интенсивность экситонной люминесценции полосы с максимумом при 873,5 нм еще больше, а полуширина ее уменьшается почти в два раза по сравнению с ее значением в слоях, легированных только Yb.

Уменьшение концентрации электронов и инверсия типа проводимости, наблюдаемая при критических концентрациях РЗЭ в расплаве, может свидетельствовать о снижении концентрации донорных центров или же о введении дополнительных акцепторных центров в слои InP при комплексном легировании расплавов индия. Иттербий и алюминий являются элементами третьей группы, и потому не могут быть акцепторами в InP, которые компенсировали бы имеющиеся в нем донорные центры. О низкой степени компенсации свидетельствует высокая подвижность электронов (50000—60000  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  при  $T=77$  К) в пленках, выращенных из расплавов индия, легированного Al и Yb (рис. 2). Поэтому акцепторное действие РЗЭ может быть вызвано ограничением доступа неконтро-

лированных примесей в кристаллизующийся эпитаксиальный слой.

При комплексном легировании алюминий, имея ковалентный радиус, близкий к радиусу индия, может частично заполнять вакантные узлы индия, а также взаимодействовать в расплаве с некоторыми фоновыми примесями (кислородом, серой), не допуская их попадания в процесс кристаллизации в кристаллическую решетку эпитаксиального слоя. Следствием такого влияния является повышение структурного совершенства пленок и более существенное уменьшение концентрации неконтролированных примесей. Это подтверждается как ростом подвижности основных носителей заряда, так и увеличением интенсивности экситонной люминесценции полосы с максимумом при 873,5 нм.

Подвижность электронов достигает максимального значения вблизи точки инверсии проводимости, что накладывает особые требования на технологию воспроизведенного получения слоев  $n$ -типа проводимости. Вблизи точки инверсии типа проводимости слоев количество ионизированных фоновых примесей, как донорных, так и акцепторных, может быть одного порядка. Поэтому концентрация электронов, определяемая как разность доноров и акцепторов, сильно зависит от многих технологических факторов, таких как скорость протока водорода через реактор, время отжига графитовой оснастки и т. п. Для воспроизведенного получения чистых слоев InP необходимо зафиксировать концентрацию электронов на низком уровне, близком к точке инверсии, путем введения в расплав индия небольшого количества донорной примеси (как правило, это олово).

Была проведена серия экспериментов по определению оптимального количества олова, обеспечивающего стабильное получение слоев с низкой концентрацией электронов и высокой подвижностью, результаты которых отображают данные, приведенные на рис. 3. Значения концентрации электронов  $2\cdot10^{14}$ — $1\cdot10^{15} \text{ cm}^{-3}$  и соответствующие им значения подвижности  $32500$ — $30000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  (77 К) в слоях InP достигаются при доле олова от  $6\cdot10^{-3}$  до  $6\cdot10^{-2}$  ат. % и оптимальных долях иттербия и алюминия  $N_{\text{Yb}}^L = 5\cdot10^{-3}$  ат. %,  $N_{\text{Al}}^L = 1\cdot10^{-3}$  ат. % в расплаве индия,

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

которые были определены исходя из максимального до-стижимых значений подвижности электронов в слоях InP (рис. 1, б, кривая 2). Таким образом, данные, приведенные на рис. 3, иллюстрируют возможность воспроизведенного получения слоев InP с высокой подвижностью электронов при температуре 77 К при их концентрации  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и ниже, что вполне пригодно для изготовления структур для диодов Ганна, а также других структур с низкой концентрацией но-сителей в активных слоях. Очень важно с точки зре-ния воспроизводимости процесса то, что требуемые значения подвижности электронов достигаются в широком диапазоне значений концентрации олова.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что комп-лексное легирование расплавов индия оптимальны-ми количествами редкоземельных и изовалентных элементов способствует значительному повышению эффективности очистки от фоновых примесей эпи-таксиальных слоев InP, полученных жидкофазной эпитаксией, что приводит к росту их структурного совершенства. При этом концентрация электронов в эпитаксиальных слоях InP уменьшается, а их подвиж-ность возрастает и достигает значений  $4900 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при 300 К и  $60000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при 77 К. Совместное

легирование расплавов индия оловом и оптималь-ным количеством иттербия и алюминия повышают воспроизводимость электрофизических параметров слоев InP.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Мастеров В. Ф., Захаренков Л. Ф. Редкоземельные элемен-ты в полупроводниках  $\text{A}^3\text{B}^5$  // ФТП.— 1990.— Т. 21, вып. 4.— С. 610—630.
2. Zayachuk D., Strukhlyak N., Kruckovsky S. et al. GaAs thin film grown by LPE under influence of Yb impurity // Proceed. of 12<sup>th</sup> Gallium Arsenide and other Compound Semiconductors Application Symposium.— Netherlands, Amsterdam.— 2004.— P. 295—298.
3. Романенко В. Н., Хейфец В. С. Коэффициенты распределе-ния и кривые растворимости некоторых редкоземельных элемен-тов в GaAs // Неорганические материалы.— 1973.— Т. 9, вып. 2.— С. 190—197.
4. Prochazkova O. LPE InP layers grown in the presence of rare-earth elements // Materials Science and Engineering.— 2001.— Vol. 80.— P. 14—17.
5. Wu Ch. M., Chiu Ch. M. Very high purity InP layer grown by liquid-phase epitaxy using erbium gettering // J. Appl. Phys.— 1993.— Vol. 73.— P. 468—470.
6. Grym J. Preparation of InP-based semiconductor materials with low density of defects: effect of Nd, Ho and Tb addition // Materials Science and Engineering.— 2002.— B91-52.— P. 407—411.

**в портфеле редакции    в портфеле редакции    в портфеле редакции    в портфеле редакции**

- Электрические и топологические свойства пленок окислов, термически выращенных на подложках InSe (Украина, г. Черновцы)
- Становление и развитие института физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины (к пятидесятилетию создания) (Украина, г. Киев)
- Моделирование электрических схем защиты с использованием силовых лавинных диодов (Украина, г. Запорожье)
- Технология сборки микросхем на гибком полимицном носителе (Россия, г. Москва; Украина, г. Киев)
- Диоды Ганна из фосфида индия с катодным контактом, инжектирующим горячие элек-троны. Ч. 1. Межфазные взаимодействия в катодных контактах (Украина, г. Киев)
- Исследование локальных свойств электрически активных дефектов в солнечных батаре-ях на основе кремния (Украина, г. Киев)
- Логические методы расчета надежности (Россия, г. Пенза)
- Радиационная технология улучшения омических контактов к элементам электронной тех-ники (Украина, г. Киев)
- Особенности образования твердых растворов  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Te}_x$  и перспективы получения на их основе эффективных сцинтиляционных материалов (Украина, г. Харьков)
- Диагностика глубоких центров на границе «пленка — подложка» в тонкопленочных эпи-таксиальных структурах GaAs (Украина, г. Днепропетровск)
- Малогабаритный цифровой частотомер с высокой разрешающей способностью (Украина, г. Киев)
- Контактные соединения в электронных печатных узлах, выполненные методом прокола фольги (Украина, г. Одесса)

- Исследование радиационной стойкости слоев поликремния в КНИ-структуратах при электронном облучении (Украина, г. Львов)
- Свойства и практическое применение нанокристаллических пле-нок оксида церия (Украина, г. Киев)
- Радиационная стойкость нитевидных кристаллов SiGe для сен-соров физических величин (Украина, г. Львов)  
Оценка верхней границы частотного диапазона допустимого ис-пользования приближенных моделей линий передачи при анали-зе цепей печатных плат (Россия, г. С.-Петербург)



**в портфеле редакции    в портфеле редакции    в портфеле редакции    в портфеле редакции**

**в портфеле редакции    в портфеле редакции    в портфеле редакции    в портфеле редакции**

**в портфеле редакции    в портфеле редакции    в портфеле редакции    в портфеле редакции**