

52138
А 65

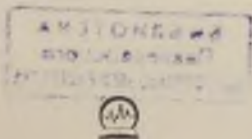
**В. М. АНДРЕЕВ, Л. М. ДОЛГИНОВ
Д. Н. ТРЕТЬЯКОВ**

**ЖИДКОСТНАЯ
ЭПИТАКСИЯ
В ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ПРИБОРОВ**

В. М. АНДРЕЕВ, Л. М. ДОЛГИНОВ,
Д. Н. ТРЕТЬЯКОВ

ЖИДКОСТНАЯ ЭПИТАКСИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Под редакцией
чл.-корр. АН СССР Ж. И. Алферова



МОСКВА — «СОВЕТСКОЕ РАДИО» — 1975

6П2.151.8

А 65

Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н.
Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. Под ред. Ж. И. Алферова, М., «Сов. радио», 1975, 328 с.

Книга посвящена новому методу в технологии полупроводниковых приборов и материалов — жидкостной эпитаксии (ориентированной кристаллизации монокристаллических слоев полупроводниковых материалов из растворов этих материалов в расплавленных металлах). Рассмотрены различные варианты метода, физико-химические основы процесса и его аппаратное оформление. Приведены экспериментальные данные по применению этого метода в технологии полупроводниковых материалов и приборов. Рассмотрены свойства различных полупроводниковых приборов — лазеров, светодиодов, туннельных диодов, фотоэлементов и др., полученных методом жидкостной эпитаксии. Основное внимание уделено вопросам практического применения гетеропереходов для создания новых полупроводниковых приборов.

Книга предназначена для инженеров и научных работников, занимающихся технологией полупроводниковых приборов и материалов, а также может служить учебным пособием аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

10 табл., 121 рис., библи. 482 назв.

315181

Редакция литературы по электронной технике

БИБЛИОТЕКА
Павлодарского
индустриального института

А 30407-001
046(01)-75 54-75

© Издательство «Советское радио», 1975 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

В последнее десятилетие в технологии полупроводниковых приборов эпитаксиальные методы получили широкое распространение. Метод жидкостной эпитаксии стал основным при изготовлении люминесцентных и фотоэлектрических приборов на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и их твердых растворов. Применение этого метода позволило впервые получить эффективно инжектирующие гетеропереходы и создать ряд новых приборов с параметрами, существенно превышающими параметры их аналогов с гомо- $p-n$ -переходами.

Метод жидкостной эпитаксии применяется сейчас как при лабораторных разработках приборов, так и при их производстве. Между тем, как в нашей, так и в зарубежной литературе отсутствует систематическое и достаточно полное изложение физико-химических основ метода жидкостной эпитаксии и его применения в технологии приборов полупроводниковой электроники.

Предлагаемая вниманию читателей книга весьма своевременно заполняет этот пробел. Авторы книги лауреаты Ленинской премии канд. физ.-мат. наук В. М. Андреев и Д. Н. Третьяков и канд. техн. наук Л. М. Долгинов имеют большой опыт практической работы в этой области. Многие приложения метода жидкостной эпитаксии в значительной степени были развиты и усовершенствованы ими.

Надеемся, что книга окажется полезной широкому кругу читателей, занимающихся и интересующихся современными проблемами технологии полупроводниковых приборов и материалов.

Ж. Н. Алферов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Последние два десятилетия были периодом бурного развития полупроводниковой электроники, являющейся одной из ведущих областей современной техники. Различные типы транзисторов, выпрямительные и импульсные диоды, стабилитроны, фотоэлементы, туннельные диоды, светодиоды, полупроводниковые квантовые генераторы и многие другие полупроводниковые приборы нашли широкое применение в промышленности и специальной технике. Основным структурным элементом большинства полупроводниковых приборов является, как известно, $p-n$ -переход. Создание фундаментальной теории $p-n$ -переходов и развитие различных методов их изготовления во многом способствовали прогрессу полупроводниковой электроники в эти годы.

Существующие методы создания $p-n$ -переходов в полупроводниках можно разделить на три группы:

- 1) диффузионные, основанные на введении в полупроводник диффузией некоторого количества атомов примеси, изменяющей тип проводимости материала;

- 2) сплавные, основанные на взаимодействии и распределении примесей между твердой и жидкой фазами при кристаллизации полупроводника из расплава металл — полупроводник;

- 3) эпитаксиальные, основанные на эпитаксиальном росте слоя того же (гомопереходы) или другого (гете-

ропереходы) полупроводника, легированного соответствующей примесью, на монокристаллической пластине полупроводника.

Перечисленные выше методы охватывают далеко не все известные способы создания $p-n$ -переходов в полупроводниках, однако являются основными в технологии важнейших полупроводниковых приборов. Первые успехи полупроводникового приборостроения связаны с развитием диффузионных и сплавных методов создания $p-n$ -переходов. Это во многом объясняется развитием теории диффузионных процессов в твердых телах и интенсивным изучением взаимодействий в системах металл — полупроводник. Однако как диффузионные, так и сплавные методы изготовления $p-n$ -переходов имеют ряд недостатков. Так, при диффузионных методах создания $p-n$ -переходов всегда имеет место компенсация примесей, что не позволяет получать низкую концентрацию примесей в диффузионных слоях, а также слои с высокой подвижностью носителей. Диффузионные методы в большинстве случаев связаны с термообработкой исходного материала при высоких температурах, что может привести к изменению параметров этого материала в результате, например, неконтролируемого загрязнения примесями из аппаратуры.

Сплавные методы создания $p-n$ -переходов в полупроводниках по своей физико-химической основе во многом близки к методам жидкостной эпитаксии, которые будут рассмотрены ниже. Однако в своем классическом исполнении сплавные методы не могут быть использованы для создания многослойных и планарных структур, а неоднородное смачивание на границе раздела металл — полупроводник часто приводит к тому, что $p-n$ -переходы, полученные этими методами, являются структурно несовершенными.

Развитие эпитаксиальных методов получения $p-n$ -переходов в полупроводниках во многом способст-

вовало прогрессу полупроводниковой электроники в последние годы. Методы получения эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов и создания эпитаксиальных $p-n$ -переходов довольно многочисленны. Так, с ориентированной кристаллизацией (эпитаксией) мы сталкиваемся, например, при различных методах выращивания кристаллов из расплава (зонная плавка, направленная кристаллизация, выращивание кристаллов по методу Чохральского). Сплавной метод получения $p-n$ -переходов также можно рассматривать как разновидность эпитаксиальных методов.

Наибольшее распространение для получения монокристаллических слоев и $p-n$ -переходов получили три метода эпитаксиального наращивания: вакуумное испарение и конденсация; газотранспортные химические реакции; жидкостная эпитаксия.

Метод вакуумного испарения и конденсации позволяет получать монокристаллические слои элементарных полупроводников (германия и кремния) и ряда полупроводниковых соединений. В этом методе равновесие в системе носит чисто физический характер, а рабочим процессом является, по существу, возгонка вещества.

В методе химических газотранспортных реакций требуемый продукт образуется либо в результате химической реакции (метод обменных реакций) либо в результате перекристаллизации его через газовую фазу с помощью соответствующего реагента — носителя.

В методе жидкостной эпитаксии кристаллизация монокристаллических слоев полупроводниковых материалов осуществляется из растворов-расплавов полупроводника в легкоплавком металле-растворителе. Наибольшее распространение этот метод получил при изготовлении полупроводниковых приборов с гомо- и гетеропереходами на основе соединений $A^{III}B^V$. Для

изготовления приборов на основе германия и кремния этот метод не получил столь широкого применения, так как все легкоплавкие металлы-растворители (галлий, индий, олово, свинец и др.) электрически активны в этих полупроводниках, что не позволяет получать германий и кремний с низкой концентрацией примеси.

Количество работ, посвященных различным аспектам применения метода жидкостной эпитаксии в технологии полупроводниковых приборов и материалов, настолько возросло, а достигнутые успехи так значительны, что возникла необходимость в систематизации исследований, проведенных в этой области.

Задачей настоящей книги является обобщение сведений о теории и практике метода жидкостной эпитаксии. Однако авторы не стремились к полноте изложения всех вопросов, так как это значительно увеличило бы объем книги и сократило круг читателей.

Конспективность изложения некоторых вопросов (особенно в гл. 1 и 3) компенсируется подробной библиографией работ, опубликованных до 1972 г., которая хотя и не является исчерпывающей, но достаточно полно отражает состояние рассматриваемых вопросов*.

Книга предназначена для широкого круга читателей, занимающихся вопросами технологии полупроводниковых приборов. В ней рассматриваются следующие вопросы: 1) физико-химические основы метода жидкостной эпитаксии; 2) применение жидкостной эпитаксии в технологии полупроводниковых материалов; 3) применение жидкостной эпитаксии в технологии полупроводниковых приборов. Значительную часть книги, в основном гл. 4 и 5, занимают результаты исследований авторов.

* Библиография работ за 1972—1973 гг. приведена в дополнительном списке литературы.

Гл. 1 написана Д. Н. Третьяковым, гл. 2 — Л. М. Долгиновым и гл. 3, 4, 5 — В. М. Андреевым.

Авторы выражают глубокую признательность лауреату Ленинской премии, чл.-корр. АН СССР Ж. И. Алферову за работу по редактированию книги.

Авторы глубоко признательны также сотрудникам сектора контактных явлений в полупроводниках физико-технического института им. А. Ф. Иоффе АН СССР, чья помощь в значительной степени способствовала выходу в свет настоящей книги.

Авторы

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА
ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ1.1. Классификация методов жидкостной
эпитаксии

Рассмотрим гипотетическую диаграмму состояния металл (A) — полупроводник (B). Если расплав состава x_1 (рис. 1) привести в контакт с пластиной полупроводника B , находящейся при той же температуре T_1 , то в начальный момент пластина B будет растворяться до образования насыщенного при этой температуре расплава состава x_2 . Последующее охлаждение системы приведет к кристаллизации полупроводника B из раствора B в металле A . При выполнении определенных условий выбора металла-растворителя (A) и материала подложки (B) результатом процесса будет образование эпитаксиального слоя B на подложке этого же материала. Из-за незначительной растворимости большинства полупроводников в металлах при низких температурах процесс жидкостной эпитаксии обычно не доводят до комнатной температуры, удаляя расплав с поверхности подложки (B).

Условия проведения процесса жидкостной эпитаксии могут быть несколько видоизменены. Так, исходный раствор-расплав может быть насыщенным по материалу подложки до приведения его в контакт с ней. В этом случае подрастворение подложки, необходимое в ряде случаев для получения планарной границы раздела подложка — эпитаксиальный слой,

осуществляется повышением температуры раствора-расплава и подложки после приведения их в контакт. Кристаллизация эпитаксиального слоя на подложке и в этом случае происходит в результате пересыщения раствора-расплава в процессе принудительного охлаждения.

Основные факторы, определяющие процесс жидкостной эпитаксии и свойства кристаллизующих слоев, можно условно разделить на три группы: 1) термодинамические, 2) кинетические, 3) методические.

К первым относятся факторы, определяющие характер фазовых равновесий в системе подложка — расплав — пар. Эти факторы полностью определяют процесс только в равновесных («идеальных») условиях.

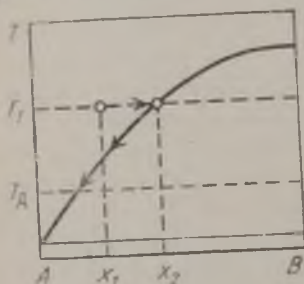


Рис. 1. Диаграмма состояния металл (А) — полупроводник (В):

T_1 — температура эпитаксии;
 T_d — температура декантации
 раствора-расплава. Стрелками
 показано изменение состава
 раствора-расплава во время
 процесса.

Кинетические факторы оказывают существенное влияние на процесс жидкостной эпитаксии при неравновесных условиях кристаллизации. В этих условиях кинетика роста слоев во многом определяется коэффициентами диффузии в жидкой фазе атомов кристаллизующего вещества и энергией активации процессов на границах фаз.

К методическим относятся факторы, связанные с особенностями методики и технологических режимов проведения процесса: температура процесса, скорость изменения температуры, метод создания пересыщения в расплаве и т. д.

В приводимой ниже классификации методов жидкостной эпитаксии за основу взят способ создания

пересыщения в растворе-расплаве. Основными путями создания пересыщения при жидкостной эпитаксии являются: охлаждение насыщенных растворов; подпитка из твердой, жидкой и газовой фаз; испарение растворителя.

В рассмотренном в начале параграфа варианте метода пересыщение раствора-расплава достигается его принудительным охлаждением, т. е. в неизотермических условиях. В ряде других вариантов метода жидкостной эпитаксии пересыщение раствора-расплава достигается при постоянной температуре, т. е. в изотермических условиях. При этом пересыщение раствора-расплава может быть достигнуто «подпиткой» его растворенным веществом из твердой, жидкой и газовой фаз.

Первый случай реализуется в варианте жидкостной эпитаксии в температурном поле. Этот вариант жидкостной эпитаксии, по существу, аналогичен зонной плавке с температурным градиентом [1].

Рассмотрим диаграмму состояния растворитель (A) — растворенное вещество (B), в которой B понижает точку плавления A (рис. 2). Если такая система находится в показанных на рис. 2,а условиях ($T_K > T_H$), то на границах жидкой зоны вследствие наличия температурного градиента возникает градиент концентраций. При температуре T_1 пластина B , расположенная справа, находится в равновесии с расплавом в зоне, т. е. расплав насыщен по B . У границы расплавленной зоны при температуре T_2 расплав не насыщен по B и пластина будет здесь растворяться в зоне до концентрации c_2 . Однако в этом случае вследствие диффузии растворенного вещества из более горячей зоны расплав при температуре T_1 вблизи пластины становится пересыщенным, в результате чего вещество B кристаллизуется у левой границы расплавленной зоны (состав кристаллизующегося слоя определяется кривыми ликвидус и солидус диаграммы состояния $A-B$), а расплавленная зона перемещается в область повышенных температур.

Пересыщение раствора-расплава в изотермических условиях может быть достигнуто также смешиванием двух различных по составу и насыщенных для данной

температуры расплавов D и E на изотерме I (рис. 3). Когда эти расплавы смешиваются, конечный состав смешанного расплава лежит в некоторой точке на линии 2 (рис. 3), причем положение точки зависит от соотношения объемов обоих расплавов. Однако любые точки на линии 2 (за исключением D и E) при данной температуре T лежат в области пересыщен-

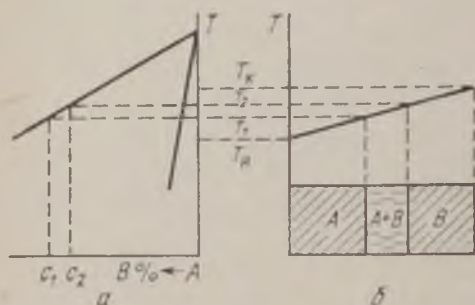


Рис. 2. Схема, поясняющая движение зоны при зонной плавке с температурным градиентом:

a — диаграмма состояния растворитель (A) — растворенное вещество (B); b — распределение температуры по длине образца.

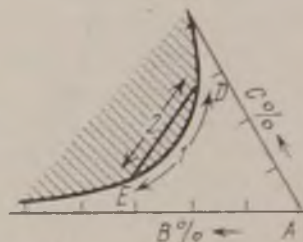


Рис. 3. Схематическое изображение изотермы ликвидуса тройной системы $A-B-C$.

ных растворов, что и вызывает кристаллизацию эпитаксиального слоя на подложке. Этот вариант жидкостной эпитаксии, называемый иногда вариантом изотермического смешивания расплавов [2], может быть применен для выращивания эпитаксиальных слоев твердых растворов полупроводниковых соединений и многослойных структур на их основе.

Пересыщение раствора-расплава можно осуществить и в результате «подпитки» жидкой фазы растворенным веществом из газовой фазы, образующимся, например, по газотранспортной реакции. Механизм этого процесса, получившего в литературе наименование метода пар — жидкость — твердое [3], предусматривает наличие искусственно создаваемого тонкого

слоя одного из металлов, дающих легкоплавкую эвтектику с полупроводником. Рост эпитаксиального слоя полупроводника происходит на границе подложка — расплав в соответствии с диаграммой состояния полупроводник — металл.

Некоторые варианты метода жидкостной эпитаксии лишь чисто условно можно рассматривать как реализуемые в изотермических или неизотермических условиях. Так, при погружении в насыщенный для данной температуры T_1 раствор-расплав подложки, нагретой до температуры T_2 ($T_2 < T_1$), тонкий слой раствора-расплава, прилегающий непосредственно к подложке, пересыщается вследствие имеющего место переохлаждения. При выравнивании температур подложки и раствора рост эпитаксиального слоя на подложке прекращается. Данный вариант жидкостной эпитаксии, называемый иногда методом быстрого по-

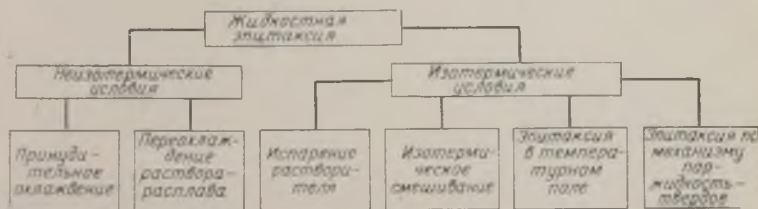


Рис. 4. Схема классификации основных вариантов жидкостной эпитаксии.

гружения [4], может быть применен для выращивания очень тонких (порядка единиц микрон) эпитаксиальных слоев.

По аналогии с выращиванием полупроводниковых кристаллов из растворов-расплавов нестехиометрического состава может быть рассмотрена и возможность получения эпитаксиальных слоев из жидкой фазы в результате пересыщения раствора-расплава вследствие испарения растворителя. Практической реализа-

ции этот вариант жидкостной эпитаксии пока не имеет, однако при использовании в качестве металлов-растворителей цинка, кадмия и некоторых других металлов он вполне осуществим. Схема классификации основных вариантов метода жидкостной эпитаксии приведена на рис. 4.

По аппаратурному оформлению все варианты жидкостной эпитаксии можно разделить на «открытые» и «закрытые». В открытом методе [5] процесс проводится в токе инертного или восстановительного газа (обычно в токе водорода); в закрытом — в отпаянной ампуле.

1.2. Основные особенности метода жидкостной эпитаксии

В этом параграфе будут кратко рассмотрены факторы, определяющие процесс жидкостной эпитаксии:

- характер фазовых равновесий в системе подложка — расплав — пар;

- диффузионные процессы в жидкой фазе;

- влияние подложки и материала растворителя на процесс жидкостной эпитаксии.

В последующих параграфах этой главы фазовые диаграммы металл — полупроводник и особенности «равновесной» и «неравновесной» кристаллизации будут рассмотрены более подробно.

Фазовое равновесие в системе подложка—расплав—пар

Этот фактор является основным, определяющим характер процесса кристаллизации и свойства эпитаксиальных слоев. Состав жидкой фазы и наклон поверхности ликвидуса определяют состав, скорость кристаллизации, толщину эпитаксиального слоя и концентрацию примеси в слое. Однако процесс кристал-

лизации и свойства эпитаксиальных слоев полностью определяются фазовыми диаграммами лишь в строго равновесных условиях. В реальных условиях этот процесс проводится в неравновесных условиях хотя бы потому, что для кристаллизации требуется пересыщение, что уже само по себе является отклонением от равновесия. Поэтому процесс кристаллизации и параметры эпитаксиального слоя характеризуются и другими факторами, определяющими неравновесность условий кристаллизации, такими, как способ создания пересыщения и степень пересыщения в расплаве, объем раствора-расплава, градиенты температур в расплаве и т. д.

Идеальные равновесные условия на границе раздела при отсутствии пересыщения в расплаве имеют место лишь при автоэпитаксии нелегированных слоев (перед началом процесса автоэпитаксии). В общем случае при наличии в растворе примесей, а также при гетероэпитаксии насыщенный раствор при постоянной температуре не находится в равновесии с подложкой. Так как система подложка — расплав и в этом случае стремится к равновесию, а между поверхностью подложки и расплавом все время происходит «обмен» частицами, то состав поверхностного слоя твердой фазы изменяется пока не наступит «квазиравновесие», которое отличается от истинного равновесия наличием градиента состава в приповерхностном слое кристалла на границе раздела подложка — расплав.

В ряде случаев на процесс кристаллизации большое влияние оказывает характер фазового равновесия на границе жидкость — пар. Наличие в растворе летучего компонента с высокой упругостью пара накладывает определенные ограничения при работе в «открытой» системе. Испарение из раствора основного компонента или легирующей примеси может существенно изменить состав жидкой фазы и параметров выращиваемого слоя. Точное знание фазовой

диаграммы жидкость — пар особенно необходимо при реализации такого варианта метода жидкостной эпитаксии, в котором пересыщение в расплаве создается подпиткой из газовой фазы.

Диффузионные процессы в жидкой фазе

Основную массу раствора-расплава составляет растворитель, поэтому состав кристаллизующегося слоя сильно отличается от состава жидкой фазы и необходимым этапом кристаллизации является диффузия частиц кристаллизующегося вещества через расплав в зону кристаллизации. Наличие этого промежуточного этапа значительно уменьшает скорость роста эпитаксиального слоя и увеличивает скорость кристаллизации вещества в объеме расплава. Поэтому линейная скорость роста эпитаксиальных слоев обычно не превышает 10^{-2} см/ч.

В общем случае процесс жидкостной эпитаксии при отсутствии принудительного перемешивания можно разбить на следующие этапы:

- перенос кристаллизующегося вещества конвекцией из объема раствора-расплава к границе диффузионного слоя;

- диффузия этого вещества к границе раздела подложка — расплав и диффузия растворителя от границы раздела;

- осаждение вещества на поверхности растущего слоя;

- рассеяние теплоты кристаллизации.

Сравнивая условия кристаллизации из раствора-расплава с условиями кристаллизации из расплавов стехиометрического состава, можно отметить, что в первом случае условия роста определяются в основном первыми тремя этапами, а во втором — четвертым. Действительно, количество теплоты, выделяющееся на границе раздела подложка — расплав в еди-

ницу времени, при кристаллизации из растворов будет на два порядка меньше, чем при кристаллизации из стехиометрического расплава, так как во втором случае линейная скорость роста — порядка нескольких см/ч.

Небольшие скорости кристаллизации при использовании метода жидкостной эпитаксии обеспечивают более равновесные условия вхождения легирующих примесей, чем при выращивании из расплавов стехиометрического состава. Поскольку для приборных структур наиболее существенны эпитаксиальные слои сравнительно малой толщины ($\sim 10^{-3}$ см), то доля закристаллизовавшегося материала в большинстве случаев меньше 1% от массы расплава. Поэтому даже при использовании примеси, имеющей коэффициент распределения $k \ll 1$ (такой примесью может быть и сам растворитель), в изотермических условиях ее концентрация не будет существенно возрастать в расплаве, а следовательно, и в твердой фазе по мере кристаллизации эпитаксиального слоя. В то же время необходимо иметь в виду, что в неизотермических условиях эпитаксиального выращивания, например когда пересыщение достигается охлаждением раствора, на характер вхождения примеси в твердую фазу в значительной степени может оказать влияние изменение температуры и состава раствора-расплава.

Влияние подложки и материала растворителя на процесс жидкостной эпитаксии

Жидкостная эпитаксия отличается от других вариантов способа кристаллизации из раствора-расплава наличием монокристаллической подложки, на которую кристаллизуется часть вещества, находящегося в растворителе. Поэтому процесс жидкостной эпитаксии и свойства эпитаксиального слоя в значительной степени определяются свойствами подложки.

В первый момент после начала кристаллизации процесс жидкостной эпитаксии определяется характером фазового равновесия на границе раздела подложка — раствор и кинетикой поверхностной реакции осаждения атомов кристаллизующегося материала. Подложка оказывает непосредственное влияние только на первый слой толщиной порядка нескольких постоянных решетки кристаллизующего материала. Дальнейший рост происходит на эпитаксиальном слое, однако часть параметров подложки определяет свойства всего эпитаксиального слоя (например, ориентация подложки, поскольку она обычно сохраняется и у растущего слоя).

Основными требованиями к материалу подложки являются: однотипность кристаллохимической структуры подложки и эпитаксиального слоя и максимальная близость их параметров решетки. Невыполнение этих требований затрудняет получение высококачественных эпитаксиальных слоев. Для получения идеальных гетеропереходов следует также учитывать требование изовалентности атомов эпитаксиального слоя и подложки. Если атомы, образующие слой, гетеровалентны по отношению к атомам, входящим в состав подложки, то в большинстве случаев они являются электрически активными примесями в материале подложки, а материал подложки, в свою очередь, является легирующей примесью в кристаллизующемся слое. Наличие на эпитаксиальной границе сильнолегированных слоев разных типов проводимости затрудняет изготовление структур с совпадающими границами гомо- и гетероперехода.

При кристаллизации полупроводниковых материалов из раствора-расплава в качестве растворителя используют легкоплавкие металлы, при этом концентрация растворенного вещества обычно не превышает нескольких процентов. Использование разбавленных растворов позволяет снизить температуру кристалли-

зации, уменьшить вероятность смещения p — n -перехода относительно эпитаксиальной границы и уменьшить испарение из жидкой фазы летучих компонентов.

Основные требования к металлу, используемому в качестве растворителя при кристаллизации полупроводниковых материалов:

- нейтральность в полупроводнике или возможность обеспечивать легирование эпитаксиального слоя до заданной концентрации;

- возможность обеспечивать относительно высокую растворимость кристаллизующего материала, что позволяет получать эпитаксиальные слои необходимой толщины при предельно низких температурах кристаллизации;

- меньшая температура плавления, чем у полупроводника, и низкое давление паров при температуре плавления.

Последний фактор особенно важен при «открытом» варианте метода жидкостной эпитаксии. При использовании в качестве растворителей легкоплавких металлов (Ga, In, Pb, Sn и др.) нижний предел температур выращивания определяется не температурой затвердевания растворителя, а величиной растворимости кристаллизующего материала.

1.3. Расчет фазовых равновесий

Рассмотрим особенности фазовых равновесий, характерные для процессов кристаллизации полупроводниковых материалов из растворов-расплавов металл — полупроводник.

Качественная характеристика фазовых равновесий

В общем случае процесс жидкостной эпитаксии осуществляется в системе, где имеются газообразная, жидкая и твердая фазы. Точное определение количественных соотношений между температурой, давлением

ем и концентрациями компонентов в жидкой и твердой фазах имеет решающее значение для управления свойствами кристаллизуемых эпитаксиальных слоев.

Для выращивания и легирования соединений и твердых растворов используют системы, содержащие три и более компонентов. В таких системах экспериментально определить количественные соотношения между основными параметрами довольно трудно, поэтому большое практическое значение приобретает теоретический анализ фазовых равновесий, позволяющий интерполировать и экстраполировать экспериментальные данные. Рассмотрим основные особенности фазовых равновесий в некоторых типах систем, представляющих практический интерес (табл. 1).

Таблица 1

Основные типы фазовых равновесий и примеры соответствующих этим типам конкретных систем

Типы фазового равновесия		Конкретные системы	
Жидкая фаза	Твердая фаза	Жидкая фаза	Твердая фаза
$A+B$	B	$Ga+Si$	Si
$A+B$	AB	$Ga+As$	$GaAs$
$A+B$	$A_{1-x}B_x$	$Ge+Si$	$Ge_{1-x}Si_x$
$A+B+C$	C	$Ga+As+Si$	Si
$A+B+C$	AB	$Ga+As+Sn$	$GaAs$
$A+B+C$	AB и C	$Ga+As+Si$	$GaAs+Si$
$A+B+C$	$A_{1-x}B_x$	$Ge+Si+Sn$	$Ge_{1-x}Si_x$
$A+B+C$	$A_{1-x}B_xC$	$Ga+Al+As$	$Ga_{1-x}Al_xAs$
$A+B+C$	$AB_{1-x}C_x$	$Ga+As+P$	$GaAs_{1-x}P_x$

В уравнениях состояния многокомпонентных систем число переменных равно числу компонентов плюс температура T и давление p . Удобной мерой концентрации является мольная или атомная доля x . Использование этой меры при описании свойств системы позволяет уменьшить на единицу число переменных.

Так, в тройной системе, содержащей три компонента, А, В и С,

$$x_A + x_B + x_C = 1, \quad (1)$$

где x_A , x_B и x_C — мольные (атомные) доли компонентов А, В и С соответственно. Так как $x_A = 1 - x_B - x_C$, то в уравнениях состояния для этой системы мы имеем четыре переменных: T , p , x_B и x_C .

Строго говоря, в системах, где в качестве меры концентрации используются мольные (атомные) доли, имеется еще одна переменная — мольный объем, однако изменение величины мольного объема представляет меньший практический интерес. Поэтому при расчетах фазовых равновесий в системах, использующихся для жидкостной эпитаксии, изменением мольного объема пренебрегают.

Для характеристики фазовых равновесий используют графическую или аналитическую форму выражений. Удобной формой графического выражения является диаграмма состояния, которая описывает закономерности изменения свойств системы в координатах T , p и x . Обычно используются плоские диаграммы состояния, устанавливающие соотношение между значениями двух переменных. Подобные диаграммы будут рассмотрены в § 1.4.

Аналитическая форма выражений, описывающих состояние реальной системы, неизвестна, но может быть найдена в некоторых частных случаях при использовании той или иной степени приближения. В этих случаях число уравнений и их вид будут определяться числом фаз компонентов системы, а также моделью, характеризующей взаимодействие данного компонента с остальными в каждой фазе.

Наибольший практический интерес для жидкостной эпитаксии представляет расчет фазовых равновесий жидкость — твердое, где жидкая фаза — раствор, а твердая фаза — «чистый» элемент, соединение A_mB_n

с узкой областью гомогенности (для соединений типа $A^{III}B^V$ или $A^{II}B^{VI}$ $m=n=1$) или твердый раствор. Под «чистой», с термодинамической точки зрения, подразумевается фаза, в которой неосновные компоненты содержатся в количестве, меньшем 1 мол. %. В большинстве полупроводниковых соединений отклонение от стехиометрического состава также меньше 1 мол. %.

Твердые растворы полупроводников, которые в настоящее время нашли наибольшее практическое применение, — это растворы замещения. Они существуют во всем интервале концентраций между двумя исходными компонентами — элементами или соединениями типа АВ с узкой областью гомогенности. Состав таких твердых растворов обычно выражается следующими формулами: $A_{1-x}B_x$, где А и В — элементы; $A_{1-x}B_xC_x$, где АС и ВС — соединения с общим элементом в узлах аннионной подрешетки; и $AB_{1-x}C_x$, где АВ и АС — соединения с общим элементом в катионной подрешетке (x обозначает атомную или мольную долю элемента или соединения в растворе).

В дальнейшем уравнения для расчета фазовых равновесий будут рассматриваться применительно к типам систем, представленных в табл. I. Обычно для удобства фазовые равновесия в таких системах рассматриваются при постоянном давлении. Число независимых переменных в уравнениях для расчета легко оценить, если использовать правило фаз Гиббса:

$$f = n - k + 1 \quad \text{для } p = \text{const.} \quad (2)$$

где f — число степеней свободы равновесной термодинамической системы, n и k — число компонентов и фаз системы соответственно.

Для простейшей двойной системы, где в равновесии с жидким раствором, содержащим компоненты А и В, находится твердая фаза В, $f=1$. Следовательно

в такой системе имеется только одна независимая переменная, например температура, а состав является функцией температуры. Если в такой системе характер фазовых равновесий изобразить графически в координатах $T-x$, т. е. в виде фазовой диаграммы, то зависимость концентрации растворенного компонента от температуры представляется линией ликвидуса.

В тройной системе, где в равновесии с раствором, содержащим компоненты А, В и С, находится твердая фаза чистого компонента С ($f=2$), имеется две независимые переменные, например температура и концентрация одного из компонентов раствора. В этом случае не будет однозначной зависимости между температурой и составом. Для изображения фазовой диаграммы такой системы необходимы три координаты: температура и две концентрации, выраженные в атомных или молярных долях, например, x_B и x_C . В этих координатах зависимость концентрации компонентов от температуры может быть представлена поверхностью. Линии пересечения этой поверхности плоскостями, перпендикулярными оси T , являются изотермами ликвидуса. Как следует из правила фаз, уравнения, описывающие изотермы ликвидуса, должны содержать только две взаимно независимых переменных, x_B и x_C ($T=\text{const}$).

В двойной системе, где в равновесии с жидким раствором находится не «чистая» твердая фаза, а твердый раствор, согласно правилу фаз сохранится одна степень свободы. Действительно, при заданной температуре может быть определен состав обеих равновесных фаз, а при заданном составе одной из фаз можно определить температуру и, следовательно, состав второй фазы. Аналогично можно показать, что в тройной системе замена чистого компонента твердым раствором также не меняет число степеней свободы.

В равновесной системе, состоящей из газообразной, жидкой и твердой фаз, газообразная фаза представляет собой насыщенный пар. Общее давление насыщенного пара в такой системе есть сумма парциальных давлений компонентов. Парциальное давление пара данного компонента в равновесных условиях является функцией температуры и концентрации его в жидкой фазе. (Твердую фазу можно исключить из рассмотрения, так как она находится в равновесии с жидкой и давление пара над обеими фазами будет одинаковым.) В частном случае отдельные компоненты могут обладать весьма малой упругостью паров и практически отсутствовать в газообразной фазе.

В большинстве систем, используемых в жидко-эпитаксии, например, в системах типа $A^{III}B^V$, растворители обладают ничтожно малой упругостью пара при рабочих температурах. Летучими компонентами в системах могут быть либо один из элементов, образующих твердую фазу, либо легирующие примеси. В качестве примера можно привести систему $Ga-P-Zn$.

В газообразной фазе может содержаться более двух летучих компонентов. Так, в системе $Cd-Zn-Te$ все компоненты летучие, а в системе $Ga-As-P-Zn$ в газообразной фазе будут находиться As , P и Zn . Число степеней свободы в системе с летучими компонентами будет тем же, что и в аналогичной системе, не содержащей летучих компонентов. Действительно, согласно правилу фаз в уравнении появляется еще одна независимая переменная — давление, но в то же время число фаз увеличивается на единицу и число степеней свободы остается неизменным.

Вывод уравнений, учитывающих число фаз и компонентов системы, не представляет больших трудностей. Основная трудность заключается в выборе математических выражений для коэффициентов, учитывающих характер взаимодействия частиц (атомов, мо-

лекул) в фазах переменного состава, так как не существует общей теории растворов. Степень совпадения экспериментальных и расчетных данных зависит от того, насколько характер взаимодействия частиц в реальном растворе соответствует выбранной модели [6].

Наиболее простой является модель идеальных растворов. В ней не учитываются различия в размерах и в характере взаимодействия частиц в растворе. Хотя такая модель представляет собой самое грубое приближение, она будет вполне применима при расчете фазовых равновесий ряда систем. Если в уравнениях для идеальных растворов концентрации заменить активностями, то уравнения, с точки зрения термодинамики, будут справедливы и для реальных растворов. Таким образом, активность — это эмпирически исправленная концентрация, позволяющая применять уравнения для идеальных растворов к реальным. Активность и концентрация связаны следующим выражением:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (3)$$

где a_i — активность i -го компонента в растворе, γ_i — его коэффициент активности, x_i — концентрация этого же компонента, выраженная в атомных или мольных долях.

Коэффициент активности учитывает степень отклонения реального раствора от идеального, и для идеального раствора $\gamma_i = 1$. В приводимых ниже расчетах за стандартное состояние принимается чистая жидкость или чистая твердая фаза. В стандартном состоянии для i -го компонента $x_i = 1$ и $a_i \approx \gamma_i = 1$. Активность и коэффициент активности особенно широко применяются в уравнениях для расчета тройных систем, так как это значительно упрощает запись выражений. В общем случае при расчете фазовых равновесий решают систему уравнений, где одни урав-

нения связывают температуру и концентрации через коэффициенты активности и термодинамические константы, а другие являются выражением для коэффициентов активности через температуру, концентрации и константы, характеризующие взаимодействие частиц в жидком и твердом растворах.

В качестве термодинамических констант удобно использовать термодинамические свойства чистых исходных компонентов. Такими свойствами для простых веществ и соединений являются температура плавления T и энтальпия плавления H^F или энтропия плавления ΔS^F .

**Расчет равновесий между жидкой и твердой фазами
с использованием в качестве термодинамических
констант энтальпии и энтропии плавления**

Для вывода общих термодинамических уравнений, описывающих ликвидус и солидус системы, обычно используют понятие свободной энергии Гиббса и выражения для парциальной свободной энергии или химических потенциалов. Вывод уравнений для двойных систем приводится в работах [7—11], а для тройных систем — в работах [12—17].

Уравнения, описывающие ликвидус в системе $A + B \rightleftharpoons A_m B_n$. Это случай, когда в равновесии с жидкой фазой находится твердая фаза соединения $A_m B_n$ с узкой областью гомогенности [9]. Уравнение, описывающее ликвидус в такой системе, представляет для нас практический интерес, так как одним из его частных решений является решение для систем типа $A^{III}B^V$. В общем случае это уравнение можно представить в следующем виде:

$$mRT \ln a_A^l / a_A^{s,l} + nRT \ln a_B^l / a_B^{s,l} = H_{mn}^F (T/T_{mn}^F - 1) \quad (4a)$$

или

$$mRT \ln a_A^l / a_A^{s,l} + nRT \ln a_B^l / a_B^{s,l} = \Delta S_{mn}^F (T - T_{mn}^F), \quad (4б)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, a'_A и a'_B — активности компонентов А и В в растворе, $a^{s,l}_A$ и $a^{s,l}_B$ — активности компонентов А и В в расплаве стехиометрического состава, H^F_{mn} и ΔS^F_{mn} — энтальпия и энтропия плавления, T^F_{mn} — температура плавления соединения.

Рассмотрим некоторые частные случаи уравнения ликвидуса в бинарной системе. При этом используем для активности i -го компонента выражение (3).

Уравнение ликвидуса в системе $A+B \rightleftharpoons B$. В случае, когда в равновесии с жидкой фазой находится твердая фаза чистого элемента В, т. е. в соединении A_mB_n $m=0$, получаем [7]

$$RT \ln \gamma_B^l x_B^l = H_B^F (T/T_B^F - 1), \quad (5)$$

где H_B^F — теплота плавления одного г-атома чистого элемента В и T_B^F — его температура плавления.

Так как при температуре плавления вещества В в равновесии с твердой фазой будет находиться чистая жидкость В, то $a'_B/a^{s,l}_B = a'_B$ и, следовательно, $a^{s,l}_B = 1$.

Уравнение ликвидуса в системе $A+B \rightleftharpoons AB$. Для этой системы в равновесии с жидкой фазой находится твердая фаза соединения АВ (для A_mB_n $m=n=1$). В этом случае уравнение (4б) можно записать в виде [11]

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{4x_B^l(1-x_B^l)} + \ln \frac{\gamma_A^{s,l} \gamma_B^{s,l}}{\gamma_A^l \gamma_B^l} = \\ = \frac{\Delta S_{AB}^F}{R} \left(\frac{T_{AB}^F}{T} - 1 \right) - \\ - \frac{\Delta C_p}{R} \left(T_{AB}^F - T - T \ln \frac{T_{AB}^F}{T} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\gamma_A^{s,l}$ и $\gamma_B^{s,l}$ — коэффициенты активности компонентов А и В в жидкости стехиометрического состава, T_{AB}^F — температура плавления соединения АВ.

При выводе этого уравнения рассматривался термодинамический цикл: нагрев соединения, его плавление, охлаждение жидкости и кристаллизация. Чтобы учесть температурную зависимость энтропии и изменение свободной энергии при плавлении соединения, предполагалось, что ΔC_p (разность теплоемкостей жидкой и твердой фаз при постоянном давлении) не меняется с температурой. Уравнение (6) использовалось в последующих работах при расчете фазовых равновесий в двойных и тройных системах. При этом в большинстве случаев ΔC_p принималось равным нулю.

Уравнение ликвидуса в системе $A+B+C \rightleftharpoons AB$. Общий термодинамический анализ поверхности ликвидуса тройной системы, в которой жидкая фаза находится в равновесии с одной или двумя твердыми фазами, проделан в работе [12] и использован для расчета систем, содержащих летучие компоненты [13].

Практический интерес, как уже отмечалось, представляет не общее уравнение, а частные случаи. Для упрощения выражений будем во всех случаях считать, что ΔC_p пренебрежимо мало. Уравнение для тройной системы имеет следующий вид:

$$\ln \frac{1}{4x^l(1-x_B^l-x_C^l)} + \ln \frac{\gamma_A^{s,l} \gamma_B^{s,l}}{\gamma_A^l \gamma_B^l} = \frac{\Delta S_{AB}^F}{R} \left(\frac{T_{AB}^F}{T} - 1 \right), \quad (7)$$

где γ^l , x^l — коэффициенты активности и концентрации в атомных или молярных долях соответствующих компонентов в жидкой фазе.

Это уравнение несколько отличается от соответствующего уравнения (6) для двойной системы, так как $x_A^I = 1 - x_B^I - x_C^I$, и коэффициенты активности являются функцией концентрации двух компонентов раствора. Для псевдобинарного разреза С — АВ, так как $x_A^I = x_B^I$, получаем

$$\ln \frac{1}{4 (x_B^I)^2} + \ln \frac{\gamma_A^{s, I} \gamma_B^{s, I}}{\gamma_A^I \gamma_B^I} = \frac{\Delta S_{AB}^F}{R} \left(\frac{T_{AB}^F}{T} - 1 \right). \quad (8)$$

На практике с этим разрезом имеют дело при растворении бинарного соединения в каком-либо металле, например при растворении арсенида галлия в олове.

Когда в равновесии с двумя твердыми фазами при одной и той же температуре находится раствор одного «общего» состава, по правилу фаз система лишается одной степени свободы, и вместо поверхности мы имеем дело с разрезом. Для того чтобы определить положение разреза на поверхности ликвидуса, требуется решить систему уравнений (5) и (7) [при этом в уравнении (5) γ_B^I зависит от x_A и x_C]. Это позволяет исключить один из параметров, например температуру, и определить соотношение концентраций компонентов для этого разреза. На практике с таким разрезом приходится сталкиваться, в частности, при выращивании арсенида галлия из растворов в галлии, насыщенных кремнием.

Уравнения, связывающие ликвидус и солидус в системах типа $A+B+C \rightleftharpoons A_{1-x}B_xC$ или $A+B+C \rightleftharpoons AB_{1-x}C_x$. Рассмотрим в качестве примера случай, когда твердые растворы образуются между двумя соединениями с общим анионом АС и ВС.

Так как твердые растворы имеют узкую область гомогенности в направлении, перпендикулярном псевдобинарному разрезу, то $x_{AC}^s + x_{BC}^s = 1$, где x_{AC}^s и x_{BC}^s —

молярные доли соединений АС и ВС в твердой фазе. Таким образом, при расчетах можно исключить один из параметров, например x_{AC}^I .

Исходные уравнения в нашем случае имеют следующий вид [17]:

$$\ln \gamma_{AC}^I x_{BC}^I = \ln 4x_A^I x_C^I + \ln \frac{\gamma_A^I \gamma_C^I}{\gamma_A^{s,I} \gamma_C^{s,I}} + \frac{\Delta S_{AC}^F}{RT} (T_{AC}^F - T); \quad (9a)$$

$$\ln \gamma_{BC}^I (1 - x_{BC}^I) = \ln 4x_B^I x_C^I + \\ + \ln \frac{\gamma_B^I \gamma_C^I}{\gamma_B^{s,I} \gamma_C^{s,I}} + \frac{\Delta S_{BC}^F}{RT} (T_{BC}^F - T), \quad (9b)$$

где γ_{AC}^I и γ_{BC}^I — коэффициенты активности соответственно компонентов АС и ВС в твердом растворе; остальные обозначения соответствуют приведенным ранее.

С практической точки зрения представляют интерес следующие соотношения: а) между компонентами в жидкой фазе при постоянной температуре — изотермы ликвидуса; б) между компонентами жидкой и твердой фаз при постоянной температуре — кривые распределения и в) между компонентами в жидкой фазе при постоянной концентрации твердой — изоконцентраты солидуса.

Для однозначного определения этих соотношений требуется уменьшить число параметров в уравнениях, что можно сделать, используя уже известное соотношение между концентрациями компонентов в жидкой фазе: $x_A^I + x_B^I + x_C^I = 1$. Например, исключая из уравнений концентрации в твердой фазе и заменяя для жидкой фазы x_A^I на $1 - x_B^I - x_C^I$, получаем уравнение ликвидуса, связанное, в основном, с двумя параметрами жидкой фазы.

В этом методе расчета взаимодействие жидкой и твердой фаз рассматривается как обратимая гетерогенная химическая реакция. Например, растворение твердого соединения типа АВ в растворителе можно представить как диссоциацию соединения на жидкие исходные компоненты А и В ($AB \rightarrow A + B$), а кристаллизацию — как реакцию образования соединения из жидких элементов ($A + B \rightarrow AB$). Когда прямая и обратная реакции равны (при фазовом равновесии), можно воспользоваться законом действия масс:

$$k_{AB} = a_A^l a_B^l / a_{AB}^s \quad (AB = A + B), \quad (10)$$

где k_{AB} — константа химического равновесия (в дальнейшем для краткости будем ее называть просто константой равновесия), a^l , a^s — активности соответствующих компонентов в жидкой и твердой фазах. Поскольку равновесие между жидкой — твердой фазами, как уже говорилось выше, рассматривается при постоянном давлении, то, согласно определению из химической термодинамики, константа равновесия не будет только функцией температуры.

Впервые константа равновесия использовалась для расчета фазовых равновесий в полупроводниковых системах при исследовании изотерм ликвидуса в системе Ga—As—Cu [18]. Впоследствии она применялась для интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных в тройных системах, содержащих соединения Ga—As—Si [19], $Al^{IV}B^{VI}$ —Sn [20], а также твердые растворы Ga—Al—As [21, 22], In—Ga—P [23]. Метод расчета с использованием констант равновесия не требует знания H^F , ΔS^F и T^F , которые определены не для всех полупроводниковых веществ или иногда измерены недостаточно точно.

Для двойной системы, где в равновесии с твердой фазой чистого соединения АВ находится жидкая фаза, содержащая компоненты А и В, $a_s^{AB}=1$, так как твердой фазой является чистое соединение АВ, и уравнение (10) преобразуется:

$$k_{AB} = \gamma_A^l x_A^l \gamma_B^l x_B^l \quad (11a)$$

или

$$k_{AB} = \gamma_A^l \gamma_B^l x_B^l (1 - x_B^l). \quad (11б)$$

Аналогично для тройной системы, где в равновесии с чистым соединением находится жидкая фаза А+В+С, получаем

$$k_{AB} = \gamma_A^l \gamma_B^l x_B^l (1 - x_B^l - x_C^l). \quad (12)$$

Коэффициенты активности в этом уравнении, описывающем изотерму ликвидуса при $T=\text{const}$ и $k_{AB}=\text{const}$, являются функцией концентрации двух компонентов раствора. В частном случае, для бинарного разреза АВ—С получаем

$$k_{AB} = \gamma_A^l \gamma_B^l (x_B^l)^2. \quad (13)$$

В тройной системе, где твердая фаза представляет собой непрерывный ряд твердых растворов по разрезу АС—ВС, следует рассматривать два гетерогенных равновесия: $AC=A+C$ и $BC=B+C$ и соответствующие им уравнения [21]:

$$k_{AC} = \gamma_{AC}^l x_A^l \gamma_C^l x_C^l / \gamma_{AC}^s x_{AC}^s; \quad (14a)$$

$$k_{BC} = \gamma_B^l x_B^l \gamma_C^l x_C^l / \gamma_{BC}^s x_{BC}^s. \quad (14б)$$

Так как суммы мольных долей компонентов в твердой фазе и атомных долей в жидкой фазе равны

единице, можно уменьшить число переменных в этих уравнениях:

$$1 - x_{BC}^s = \gamma_A^l \gamma_C^l (1 - x_B^l - x_C^l) x_C^l / \gamma_{AC}^s k_{AC}, \quad (15a)$$

$$x_{BC}^s = \gamma_B^l \gamma_C^l x_B^l x_C^l / \gamma_{BC}^s k_{BC}. \quad (15b)$$

Сложив уравнения (15a) и (15b), можно исключить из рассмотрения концентрации компонентов в твердой фазе, что дает нам уравнение, описывающее поверхность ликвидуса:

$$\gamma_C^l x_C^l \left[k_{BC} \frac{\gamma_A^l}{\gamma_{AC}^s} (1 - x_B^l - x_C^l) + k_{AC} \frac{\gamma_B^l}{\gamma_{BC}^s} x_B^l \right] = k_{AC} k_{BC}. \quad (16)$$

При $T = \text{const}$ и $k_{AC}, k_{BC} = \text{const}$ это — уравнение для изотермы ликвидуса. Разделив уравнение (15b) на (15a), получим выражение для соотношения компонентов в твердой и жидкой фазах:

$$x_{BC}^s / x_{AC}^s = k_{AC} \gamma_{AC}^s \gamma_B^l x_B^l / k_{BC} \gamma_{BC}^s \gamma_A^l x_A^l. \quad (17)$$

При $T = \text{const}$ это выражение определяет соотношение концентраций компонентов вдоль изотермы ликвидуса.

Почти тождественные уравнения подобным образом можно получить, если в равновесии с жидкой фазой находятся твердые растворы, образующиеся по псевдобинарному разрезу АВ—АС. Зависимость константы от температуры имеет следующий вид:

$$RT \ln k_{AB} = \Delta H_{AB} - T \Delta S_{AB}, \quad (18)$$

где ΔH_{AB} — энтальпия (ΔS_{AB} — энтропия) образования соединения АВ. Как уже говорилось выше, ΔH_{AB} и ΔS_{AB} в нашем случае существенно не меняются в широком интервале температур, и, следовательно, $\ln k_{AB}$ является линейной функцией от обратной величины абсолютной температуры.

Расчет парциальных давлений паров в равновесных системах газ — жидкость

В общем случае равновесие между газообразной и жидкой фазами характеризуется системой уравнений, аналогичных следующему:

$$(f_i)^{1/n} = (f_i^0)^{1/n} a_i^l, \quad (19)$$

где f_i — летучесть пара i -го компонента, находящегося в равновесии с раствором, f_i^0 — летучесть пара этого же компонента в стандартном состоянии, n — число атомов в молекуле пара i -го компонента, a_i^l — активность данного компонента в растворе. Число уравнений зависит от числа летучих компонентов в системе. Понятие «летучесть» (фугитивность) для реального пара соответствует понятию активности для реального раствора. Замена давления пара его летучестью позволяет применять уравнения для идеального газа к реальному. Летучесть пара данного компонента в стандартном состоянии — это его летучесть над чистой жидкостью i -го компонента, которая находится при той же температуре, что и раствор. Так как активность i -го компонента в стандартном состоянии равна единице, то летучесть пара в этом же состоянии является функцией только температуры. Следует также учитывать, что летучесть над раствором и летучесть над чистой жидкостью относятся к пару одного и того же состава, т. е. состоящему из одних и тех же молекул с одинаковым числом атомов.

Условия, при которых осуществляется процесс жидкостной эпитахии, таковы, что давление паров летучих компонентов в большинстве систем, представляющих практический интерес, например в системах $A^{III}B^V$, составляет величину не более 0,1 атм (10132,5 Па). Так как при таких давлениях свойства пара близки к идеальным, то в уравнении (19) летучесть пара над раствором можно заменить давлением:

$$p_i^{1/n} = (f_i^0)^{1/n} \gamma_i^l x_i^l, \quad (20)$$

где p_i — парциальное давление пара данного компонента, состоящего из n -атомных молекул.

Обычно для расчета парциального давления пара летучего компонента используют справочные данные о летучести «чистого» жидкого компонента или его давлении с поправками, учитывающими отклонения от идеальности, а также соответствующие уравнения, которые описывают равновесие между жидкой и твердой фазами.

Если из эксперимента известны значения парциального давления пара данного компонента, а также его концентрация в рас-

воре и летучесть в стандартном состоянии, можно произвести обратный расчет и определить коэффициент активности. Как правило, в эксперименте измеряют общее давление паров над раствором. В газообразной фазе может находиться одновременно несколько видов молекул, поэтому способ определения коэффициента активности на практике нашел применение для двойных систем. Но даже в простейшем случае, в двойной системе с одним летучим компонентом, иногда следует учитывать дополнительное равновесие в паровой фазе между молекулами с различным числом атомов данного элемента.

Уравнения для коэффициентов активности и численные значения констант для некоторых систем

В настоящее время для описания свойств твердых и жидких растворов на основе полупроводников наиболее широко используется модель регулярных растворов [6]. В простейшем варианте эта модель дает следующие выражения для коэффициентов активности в растворе, содержащем два компонента:

$$RT \ln \gamma_A = \alpha_{AB} x_B^2; \quad (21a)$$

$$RT \ln \gamma_B = \alpha_{AB} (1 - x_B)^2, \quad (21б)$$

где α_{AB} — параметр взаимодействия компонентов А и В в растворе, не зависящий от температуры и концентрации.

Эти уравнения основаны на следующих допущениях: молекулы (атомы) компонентов А и В не очень отличаются размерами и формой и распределены в растворе хаотически; кроме того, учитывается взаимодействие только соседних молекул. Растворы, для которых эти допущения справедливы, называются строго регулярными.

Физический смысл величины α_{AB} можно понять, если рассматривать процесс образования раствора из чистых компонентов А и В как превращение некото-

рого числа пар молекул А—А и В—В в смешанные пары А—В. Соответствующее приращение потенциальной энергии при образовании смешанных пар из $Z/2$ пар каждого типа (Z — координационное число в растворе) называется энергией взаимообмена. Другими словами, эта энергия есть среднее изменение энергии молекулы того или иного сорта при замене всех ее соседей молекулами другого сорта. Величина α_{AB} эквивалентна энергии взаимообмена в расчете на один моль. Если при образовании смешанной пары не происходит изменения потенциальной энергии, то $\alpha_{AB}=0$, $\gamma_A, \gamma_B=1$, и раствор идеален. При отрицательных значениях α_{AB} , когда взаимодействие разнотипных молекул более сильное, чем у однотипных, γ меньше единицы, и растворимость компонента В в этом растворе будет больше, чем в идеальном при тех же температурах. Естественно, что хаотическое распределение молекул в системе будет соблюдаться, если энергия взаимодействия молекул в парах А—А, В—В и А—В существенно не различается.

Анализ уравнений для коэффициентов активности показывает, что в предельно разбавленных растворах $x_B \rightarrow 0$, и, следовательно, $\gamma_A \rightarrow 1$. В то же время $RT \ln \gamma_B \rightarrow \alpha_{AB}$ и, следовательно, при условии $\alpha_{AB} = \text{const}$, коэффициент активности компонента В в разбавленных растворах будет линейной функцией обратной абсолютной температуры. Эта особенность коэффициента активности в разбавленных растворах облегчает расчет фазовых равновесий малых концентраций растворенных компонентов; кроме того, она упрощает формальную сторону расчета на основе термодинамических уравнений в широкой области концентрации компонентов благодаря замене в этих уравнениях коэффициента активности растворенных компонентов соотношением γ_i/γ_i^0 , где γ_i^0 — коэффициент активности данного компонента при бесконечном разбавлении [26, 27].

При тех же допущениях коэффициенты активности компонентов в тройном растворе $A+B+C$ описываются следующими выражениями [28]:

$$RT \ln \gamma_A = a_{AC} x_C^2 + a_{AB} x_B^2 + (a_{AC} + a_{AB} - a_{BC}) x_B x_C; \quad (22a)$$

$$RT \ln \gamma_B = a_{BC} x_C^2 + a_{AC} x_A^2 + (a_{BC} + a_{AB} - a_{AC}) x_A x_C; \quad (22б)$$

$$RT \ln \gamma_C = a_{AC} x_A^2 + a_{BC} x_B^2 + (a_{AC} + a_{BC} - a_{AB}) x_A x_B, \quad (22в)$$

где a_{AB} , a_{AC} , a_{BC} — параметры взаимодействия между компонентами A и B , A и C , B и C соответственно. Эти параметры можно определить при исследовании двойных систем, содержащих данные компоненты. Выражения для коэффициентов активности в тройной системе можно упростить, применив прием, аналогичный использованному для двойной системы.

Если в равновесии с жидким трехкомпонентным раствором находятся твердые растворы, образующиеся по псевдобинарному разрезу между соединениями AC и BC , то дополнительно решается система уравнений, аналогичных уравнениям (21а) и (21б), в которых коэффициенты активности соединений γ_{AC} и γ_{BC} будут определяться параметрами взаимодействия в твердой фазе $AC-BC$ между AC и BC . При использовании данного приближения хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями наблюдается для ограниченного числа полупроводниковых систем, главным образом для твердых растворов, образующихся по псевдобинарному разрезу.

Для растворов, в которых не соблюдается «строгая регулярность», во многих случаях удалось получить хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными при использовании приближения

линейной температурной зависимости параметра взаимодействия

$$\alpha = a + bT, \quad (23)$$

где a и b — параметры, не зависящие от температуры и концентрации. Значения a и b определяются подстановкой экспериментально найденных соотношений между температурой и концентрацией в соответствующие уравнения для расчета фазовых равновесий.

Температурная зависимость α косвенным образом учитывает то, что различие в энергии взаимодействия разнородных и однородных пар приводит к отклонению от статистического распределения в растворе, и, следовательно, соотношение между числом разнородных и однородных пар будет зависеть от температуры. Данное приближение иногда называют квазирегулярным приближением.

Другой моделью регулярных растворов, в которой более строго учитывается изменение характера распределения из-за различия в энергии взаимодействия частиц в растворе, является квазихимическое приближение [6]. Нарушение случайного распределения возникает из-за изменения энергии при образовании смешанных пар из однородных пар. В квазихимическом приближении избыток или недостаток смешанных пар по сравнению со случайным распределением определяется уравнением, аналогичным уравнению для закона действующих масс, при этом учитывается взаимодействие только ближайших соседей.

Уравнения для коэффициентов в квазихимическом приближении для растворов, содержащих компоненты А и В, имеют следующий вид:

$$\gamma_A = \left[\frac{\beta + 1 - 2x_B}{(1 - x_B)(\beta + 1)} \right]^{z/2}; \quad (24a)$$

$$\gamma_B = \left[\frac{\beta - 1 + 2x_B}{x_B(\beta + 1)} \right]^{z/2}, \quad (24б)$$

где $\beta = [1 + 4x_B(1 - x_B)(\eta^2 - 1)]^{1/2}$ и $\eta = e^{\Omega_{AB}/RT}$, Z — координационное число в растворе, Ω_{AB} — параметр взаимодействия, соответствующий по своему значению u_{AB} в уравнениях (21а) и (21б). Параметр Ω_{AB} определяет соотношение в растворе числа смешанных и однородных пар в зависимости от величины Ω_{AB} и температуры.

В трехкомпонентном растворе коэффициент активности квазихимического приближения не может быть выражен аналитически, но может быть подсчитан численно в величинах температуры и концентрации.

В системах металл — полупроводник и полупроводник — полупроводник в зависимости от типа системы и химического состава характер взаимодействия компонентов в растворе меняется в широких пределах, поэтому при расчете фазовых равновесий в некоторых случаях можно использовать даже идеальное приближение. Так, твердые растворы в системе GaAs—AlAs по своим свойствам близки к идеальным [15, 22]; система Ga—Ge является строго регулярной [30] и благодаря малому значению u_{Ga-Ge} приближается к идеальной.

Системы типа $A^{III}B^V$ в широком интервале концентраций и температур могут удовлетворительно описываться в строго регулярном приближении [31, 32], но лучшее совпадение между экспериментальными и расчетными данными во всем интервале температур и концентраций получено в квазирегулярном [22, 25] или квазихимическом [14] приближениях. То же самое можно сказать о двойных системах типа металл — германий (кремний) [14, 28], а также о трехкомпонентных системах на основе соединений $A^{III}B^V$ [13—17, 33—43].

В заключение в табл. 2 приводятся необходимые параметры для расчета фазовых равновесий в двойных и тройных системах на основе приведенных в дан-

Таблица 2

Термодинамические параметры, используемые при расчете фазовых равновесий

Системы и приближения, используемые для расчета	Компоненты систем	T_F, K	$\frac{\Delta S^F}{\text{кал}} \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot ^\circ C}$	$\alpha (g), \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$
Металл — Ge(Si) Квазирегулярное [33]	Ga—Ge	1210	6,7 ¹⁾	—150
	Al—Ge	1210	6,7	—5360+3,167 ²⁾
	As—Ge	1210	6,7	—5600+4,167
	Ga—Si	1683	7,2 ¹⁾	3250—0,837
	Al—Si	1683	7,2	—4140+1,227
	As—Si	1683	7,2	—4990+32,407
Металл — Ge(Si) Квазихимическое [14]	Ga—Ge			—210
	Al—Ge			—2470
	Ga—Si			1960
	Al—Si			—2860
Ge—Si—Sn Квазихимическое [14]	Ge—Si			1615
	Sn—Ge	1210	6,7	735
	Sn—Si	1683	7,2	6410
	(Ge—Si)*			1210
In—Ga—Sb Квазирегулярное [35]	In—Sb	796	14,34	8000—16,687
	Ga—Sb	985	15,81	6220—8,117
	In—Ga			1066
	(InSb—GaSb)* Sb	903	5,72	1500

In—Ga—As Квазихимическое [16]	In—As Ga—As In—Ga (InAs—GaAs)*	1215 1511	14,7 14,7	—6070 —4380 1066 2800
In—Ga—As Квазирегулярное [37]	In—As Ga—As In—Ga (InAs—GaAs)*	1210 1515	14,52 16,64	4030—10,16T 5900—9,9T 1100+0,16T+9,8x ^I _{Ga} — —1130+2,83T
In—Ga—P Квазихимическое [38]	In—P Ga—P In—Ga (InP—GaP)*	1333 1740	14,7 16,25	0 —3500 1066 4000
In—Ga—P Квазирегулярное [39]	In—P Ga—P In—Ga (InP—GaP)*	1341 1758	14,7 16,0	0 7900—7T 1066 —681—2,79T
Ga—Al—As Квазирегулярное [15]	Ga—As Al—As Ga—Al (GaAs—AlAs)*	1511 2013	16,64 22,8	5160—9,16T 9040—9,16T 104 0

Система и приближения, используемые для расчета	Компоненты систем	T_F , К	$\frac{\Delta S F}{\text{кал}} \cdot \frac{1}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{C}}$	α (2), $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$
Ga—Al—As Квазихимическое [41]	Ga—As Al—As Ga—Al (GaAs—AlAs)*	1511 2013	14,7 22,8	—4380 —9380 104 0
Ga—Al—P Квазирегулярное [34]	Ga—P Al—P Ga—Al (GaP—AlP)*	1738 2823	16,8 14,6	2800—4,8T 2800—4,8T 0 0
In—Sb—As Квазихимическое [16]	In—Sb In—As Sb—As (InSb—InAs)*	803 1215	13,3 14,7	—3980 —6070 610 2900

Ga—Sb—As Квазирегулярное [17]	Ga—Sb Ga—As Sb—As (GaSb—GaAs)*	985 1511	12,3 16,64	11500—13,0T —3,7T 2400 4500
In—As—P Квазирегулярное [42]	In—As In—P As—P (InAs—InP)*	1215 1335	14,52 13,0	4300—9,16T 9700—9,7T 2000 1000
Ga—As—P Квазирегулярное [43]	Ga—As Ga—P As—P (GaAs—GaP)*	1511 1743	16,64 15,0	—3,7T 7900—7,0T 2000 1000
Ga—As—P Квазикристаллическое [44]	Ga—As Ga—P As—P (GaAs—GaP)*	1511 1738	15,45 16,25	—6470 —4170 0 0

*) ΔS^F для германия и кремния дана в расчете на один г-моль.

*) Температура T , К.

ном разделе уравнений. Параметры, приведенные в табл. 2, можно использовать и для расчета трех тройных систем, которые не приведены в таблице, но для которых известны параметры соответствующих двойных систем, например для системы Ga—As—Si. Эти параметры можно также применить и для оценки характера фазовых равновесий в системах типа In—Al—BV, если предположить, что $\alpha_{\text{InAs-GaAs}} \approx \alpha_{\text{InAs-AlAs}}$ и $\alpha_{\text{InGa}} \approx \alpha_{\text{In-Al}}$ [34].

1.4. Общая характеристика основных типов фазовых диаграмм и «равновесная» кристаллизация

В этом параграфе будет дана, в основном, качественная характеристика основных типов равновесных фазовых диаграмм, которые позволяют более наглядно рассмотреть процесс «равновесной» кристаллизации. Под равновесной будет подразумеваться кри-

сталлизация в условиях, когда изменение состояния системы под воздействием внешних условий происходит настолько медленно, что газообразная, жидкая и твердая фазы на границе раздела находятся практически в состоянии равновесия. При этом будем пренебрегать диффузией в твердой фазе, которая происходит со скоростями, на несколько порядков меньшими, чем в жидкой фазе. Такое допущение позволяет использовать для описания

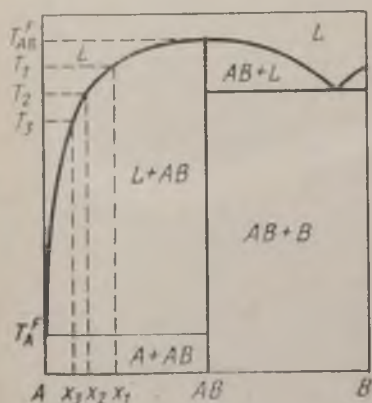


Рис. 5. Гипотетическая фазовая диаграмма двойной системы, в которой имеется одно соединение с узкой областью стехиометрии состава AB.

процесса равновесные фазовые диаграммы, а также термодинамические уравнения для расчета фазовых равновесий.

В дополнение к сказанному будем считать, что кристаллизация происходит таким образом, что вся масса кристаллизующегося материала осаждается только на подложке в виде слоя равномерной толщины. Рассмотрим процесс кристаллизации в двойной системе, фазовая диаграмма которой представлена на рис. 5.

Как видно из фазовой диаграммы, при охлаждении раствора в интервале температур T_1 — T_2 происходит уменьшение концентрации компонента В в растворе от x_1 до x_2 . Это изменение концентрации приводит к осаждению на подложке эпитаксиального слоя, толщина которого связана с изменением концентрации следующим уравнением:

$$h_{AB} = \frac{P_A M_{AB}}{S d_{AB} A_A} \left(\frac{x_1}{1-2x_1} - \frac{x_2}{1-2x_2} \right), \quad (25)$$

где h_{AB} — толщина слоя, см, d_{AB} — плотность слоя, г/см³, P_A — масса растворителя (компонента А), г, S — площадь подложки, см², M_{AB} — молекулярный вес кристаллизующегося соединения; A_A — атомный вес растворителя, x — концентрация растворенного компонента В, атомные доли.

Как следует из уравнения (25), при «равновесной» кристаллизации толщина эпитаксиального слоя прямо пропорциональна количеству растворителя и обратно пропорциональна площади подложки. Если $P_A/S = \text{const}$, то толщина слоя определяется только величиной изменения концентрации в процессе охлаждения. Наличие в знаменателе выражения $1-2x$ связано с тем, что в качестве меры концентрации мы исполь-

зуем атомную долю компонента В, а кристаллизуется соединение АВ.

Если в качестве меры концентрации используется молярная доля АВ в растворе, а также когда рассматривается фазовое равновесие $A + B \rightleftharpoons AB$, выражение $1 - 2x$ следует заменить на $1 - x$, где x — молярная доля АВ или атомная доля АВ соответственно.

В области концентраций x — порядка 0,01, $h \approx x_1 - x_2$ и зависимость толщины эпитаксиального слоя от интервала охлаждения (при заданной температуре начала охлаждения) будет зеркальным отражением ликвидуса, если диаграмму, представленную на рис. 5, повернуть на 90° .

При охлаждении в интервале температур $T_2 - T_3$ ($T_2 - T_3 = T_1 - T_2$) изменение концентрации $x_2 - x_3$ меньше $x_1 - x_3$, следовательно, толщина эпитаксиального слоя, выращенного в постоянном температурном интервале, а также скорость его роста при постоянной скорости охлаждения, будут существенно уменьшаться по мере снижения температуры.

Все приведенные рассуждения вполне применимы к простой двойной системе, где в равновесии с жидкой фазой, содержащей элементы А и В, находится «чистая» твердая фаза В. К системам такого типа относятся, как уже говорилось, системы металл — германий (кремний). Особенности фазовых диаграмм этих систем, а также процессы «равновесной» и неравновесной кристаллизации рассмотрены в работе [45], поэтому нами они рассматриваться не будут. Диаграмма, представленная на рис. 5, характерна для систем типа $A^{III}B^V$ [46]. Данные системы в настоящее время широко применяются для изготовления приборных структур методом жидкостной эпитаксии.

Рассмотрим подробнее систему Ga—As, представляющую наибольший интерес с практической точки зрения. Анализ уравнений (11а), (11б) и (21а), (21б) пока-

зывает, что при небольших концентрациях мышьяка в в галлии, поскольку $x_{\text{Ga}}^I, \gamma_{\text{Ga}}^I \approx 1$ и $\ln \gamma_{\text{As}}^I \sim (1/T, \text{K})$, зависимость $\ln x_{\text{As}}^I$ от T должна быть линейной функцией от $1/T$. Это подтверждается характером кривой ликвидуса Ga—As [24]. (рис. 6). Вследствие этого зависимость $\lg p_{\text{As}}$ от обратной абсолютной температуры также практически линейна в соответствующем температурном интервале (рис. 7).

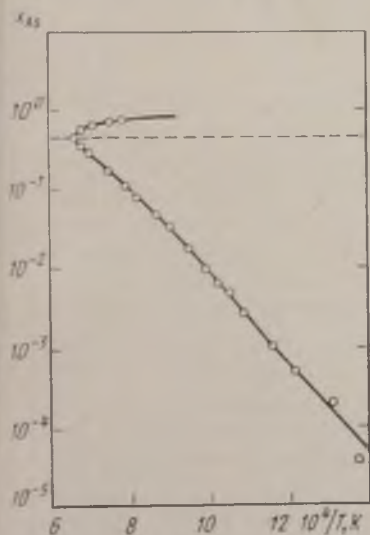


Рис. 6. Ликвидус системы Ga—As.

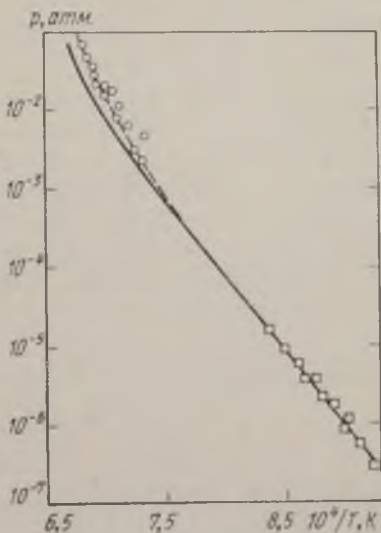


Рис. 7. Зависимость p_{As_2} и $p_{\text{As}_2} + p_{\text{As}_1}$ от обратной температуры вдоль рассчитанной линии ликвидуса [13]:
— p_{As_2} , — — — $p_{\text{As}_2} + p_{\text{As}_1}$.

Собственные свойства GaAs, а также характер поведения примесей в нем в значительной мере определяется степенью отклонения от стехиометрического состава, хотя GaAs считается соединением с очень узкой областью гомогенности. Как видно из рис. 8,

при кристаллизации из галлия степень отклонения от стехиометрии для GaAs будет существенно уменьшаться по мере снижения температуры, несмотря на то, что состав жидкой фазы все более смещается

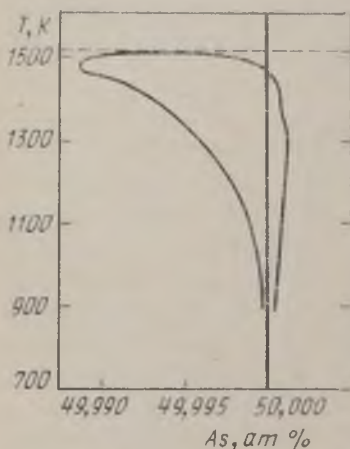


Рис. 8. Рассчитанная область гомогенности GaAs.

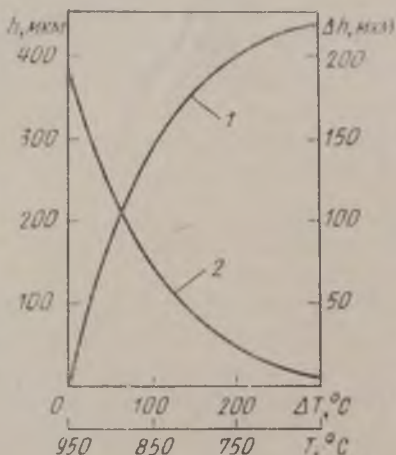


Рис. 9. Зависимость толщины эпитаксиального слоя GaAs (h) от интервала охлаждения (ΔT) в диапазоне температур 950... 650 °C (1) и зависимость толщины эпитаксиального слоя GaAs (Δh), выращенного в интервале охлаждения $\Delta T = 50$ °C, от температуры (T) начала кристаллизации (2).

в сторону галлия [47]. При расчете зависимостей, изображенных на рис. 9, были использованы ликвидус, приведенный на рис. 6, и уравнение (25), в котором величина P/S была равна 1 г/см². Из рис. 9 видно: 1) диапазон температур 950 ... 650 °C обеспечивает в достаточно широких пределах управление скоростью кристаллизации и толщиной эпитаксиальных слоев арсенида галлия; 2) скорость роста эпи-

таксиальных слоев GaAs при постоянной скорости охлаждения существенно уменьшается при уменьшении температуры, вследствие чего более точное управление толщиной достигается при низких температурах выращивания.

Полученные зависимости пригодны для количественной оценки характера «равновесной» кристаллизации и в других системах типа $A^{III}B^V$, поскольку при концентрациях растворенных компонентов, меньших 0,1 моля, зависимость $\lg x_B^I$ от $1/T$, К имеет близкий угол наклона для большинства систем типа $A^{III}B^V$.

Особенностью фазовых диаграмм типа $A^{II}B^{VI}$, если их сравнивать с диаграммами $A^{III}B^V$, является более резкое увеличение температуры ликвидуса в области составов, близких к стехиометрическому, а также резко несимметричная форма фазовой диаграммы. Эти особенности объясняются сильным взаимодействием в жидкой фазе между атомами элементов II и VI групп периодической системы за счет значительной доли ионной составляющей в связях между атомами A^{II} и B^{VI} . В связи с этим регулярное и квазирегулярное приближения оказались неприменимы для расчета фазовых равновесий в системах такого типа. Применение квазихимического приближения также показало, что параметр Ω значительно изменяется вдоль линии ликвидуса [48]. Поэтому представления о характере кристаллизации в системах типа $A^{III}B^V$ применимы к системам типа $A^{II}B^{VI}$ только качественно.

При жидкостной эпитаксии для выращивания легированных слоев соединений типа $A^{III}B^V$ широко используется такой тип тройных систем, в котором в области рабочих температур и концентраций в равновесии с жидкой фазой, содержащей компоненты А, В, С, находится твердая фаза — соединение АВ

с узкой областью гомогенности. Характер поверхности ликвидуса в такой системе описывается соответствующими уравнениями, приведенными в предыдущем параграфе. Рассмотрим частный случай, когда коэффи-

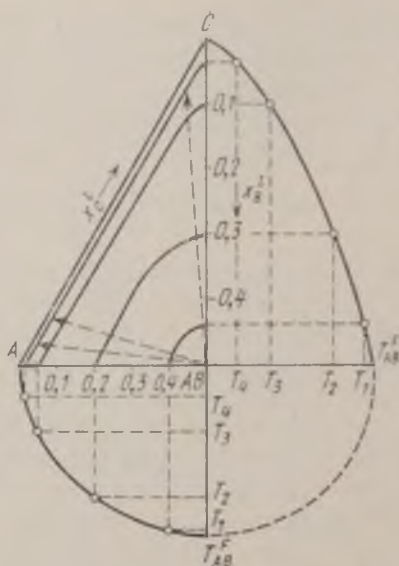


Рис. 10. Изотермические сечения части тройной диаграммы А—В—С и полнотермические сечения по разрезам АВ—А и АВ—С.

циенты активности компонентов практически не изменяются вдоль изотермы ликвидуса (рис. 10). Чтобы описать в аналитической форме изотерму ликвидуса, удобно для данной системы использовать уравнение (11а) в несколько измененном виде:

$$k_{AB}/\gamma_A^i \gamma_B^i = x_A^i x_B^i, \quad (26)$$

где k_{AB} , γ_A^i и γ_B^i — постоянные при $T = \text{const}$. Так как

$x_C^I = 1 - (x_A^I + x_B^I)$, а сумма концентраций компонентов А и В, как следует из уравнения (26), принимает минимальное значение при $x_A^I = x_B^I$, то изотермы ликвидуса будут иметь вид симметричных по отношению к углу С кривых, у которых максимумы находятся на разрезе АВ—С (рис. 10).

Поскольку предполагается, что γ_A^I и γ_B^I практически не зависят от состава расплава, то в соответствии с уравнениями (18) и (26) $\lg(x_A^I x_B^I)$ будет линейной функцией от обратной абсолютной температуры для разреза АВ—С.

В системах Zn—S—Sn, Zn—Se—Sn, Cd—S—Sn [20] области составов, обогащенных оловом, наблюдается симметрия изотерм ликвидуса по отношению к разрезу АВ—С, а зависимость

$$\lg(x_A^{II} x_B^{VI}) = f(1/T, k)$$

вблизи этого разреза является практически прямой линией.

При выращивании легированных эпитаксиальных слоев соединений типа $A^{III}B^V$ с практической точки зрения представляют интерес области составов вблизи углов элементов А и С. При использовании области составов вблизи угла А (элемента III группы периодической системы) возможно легирование эпитаксиальных слоев соединений типа $A^{III}B^V$ в достаточно широких пределах при небольших концентрациях компонента С (примеси) в жидкой фазе. Так, в системе Ga—As—Zn вблизи угла галлия при концентрации цинка в жидкой фазе ~ 1 ат. % концентрация цинка в твердой фазе $\approx 10^{-2}$ ат. %, т. е. больше 10^{18} см^{-3} .

Такая малая концентрация компонента С фактически не влияет на коэффициенты активности основ-

ных компонентов в жидкой и твердой фазах. С термодинамической точки зрения, тройную систему в области малых концентраций компонента С ($x_C^l < 0,01$) можно рассматривать как двойную, и, следовательно, для определения растворимости и давления паров компонента В в зависимости от температуры можно использовать экспериментальные и расчетные данные для двойной системы. Зависимость парциального давления пара компонента С от его концентрации в растворе при постоянной температуре в данной области составов обычно подчиняется закону Генри: $p_c = \text{const } x_C^l$.

При небольших концентрациях компонента В в расплаве p_c будет линейной функцией от обратной абсолютной температуры, так как можно пренебречь влиянием на γ_C^l изменения состава жидкой фазы при изменении температуры.

Хотя при легировании эпитаксиальных слоев термодинамические свойства твердой фазы практически не меняются, электрофизические свойства изменяются в очень широких пределах. При рассмотрении соотношения между концентрациями легирующего компонента в жидкой и твердой фазах обычно используют понятие коэффициента распределения

$$k_c \equiv x_C^s / x_C^l. \quad (27)$$

В равновесных условиях это соотношение есть равновесный коэффициент распределения. Он будет использован ниже при рассмотрении процесса равновесной кристаллизации.

Если компонент С — нейтральная примесь в соединении АВ, то в равновесии k_c определяется соотношением γ_C^l / γ_C^s и температурой. При малых значениях x_C^l и x_C^s для данной температуры коэффициент активности

будет постоянной величиной, и концентрация компонента C в твердой фазе будет прямо пропорциональна его концентрации в жидкой фазе.

Если компонент C — электрически активная примесь, γ_C^* будет определяться отношением количества атомов примеси в нейтральном состоянии к общему количеству атомов примеси. В этом случае постоянство коэффициента распределения будет соблюдаться при относительно меньших концентрациях компонента C в твердой фазе.

Для большинства легирующих примесей $k_C \ll 1$, поэтому в процессе роста эпитаксиального слоя жидкая фаза обогащается легирующим компонентом. Так как объем кристаллизующегося материала составляет значительную долю от объема раствора, то увеличением концентрации легирующего компонента в жидкой фазе можно пренебречь и изменение концентрации примеси в эпитаксиальном слое связано в основном с изменением температуры и коэффициентов активности легирующего компонента в жидкой и твердой фазах. При низких температурах для получения эпитаксиального слоя заданной толщины требуется относительно больший интервал охлаждения, поэтому при снижении температуры влияние температурного фактора на распределение примеси будет возрастать.

Область составов жидкой фазы вблизи угла компонента C обычно используется при выращивании высоколегированных эпитаксиальных слоев. Так, при кристаллизации GaAs из олова получают слои GaAs с концентрацией носителей тока более 10^{19} см^{-3} . Концентрация легирующего компонента в твердой фазе в этом случае определяется предельной растворимостью компонента C в соединении АВ, зависящей, в основном, от температуры и коэффициента активности компонента C в твердой фазе.

При этом влиянием на k_c изменения γ_c^I можно пренебречь, так как в области составов вблизи угла компонента С $\gamma_c^I \approx 1$.

Изменение толщины эпитаксиального слоя при заданном интервале охлаждения, например $T_3 - T_4$ ($T_3 > T_4$), вдоль изотерм ликвидуса зависит от соответствующего изменения концентрации соединения АВ, которая, в свою очередь, определяется концентрацией того компонента, которого в жидкой фазе меньше. Например, в левой части диаграммы этим компонентом будет компонент В, а соотношение между концентрациями АВ и В имеет следующий вид:

$$x_{AB}^I = x_B^I / (1 - x_B^I).$$

Так как $x_B^I \sim 1/x_A^I$, то концентрация АВ будет увеличиваться по мере удаления от угла компонента А, и x_{AB}^I достигнет максимального значения при $x_A^I = x_B^I$. В том случае, если коэффициенты активности компонентов А и В изменяются вдоль изотерм ликвидуса, то максимальная концентрация соединения АВ будет соответствовать разрезу АВ—С. Характер изменения толщины эпитаксиального слоя при движении вдоль изотерм ликвидуса будет соответствовать изменению концентрации соединения АВ в жидкой фазе, и при охлаждении в области составов $x_A^I \approx x_B^I$ толщина слоев будет максимальной.

Зависимость толщины эпитаксиального слоя от температуры и состава жидкой фазы описывается, как и в случае двойной системы, уравнением, аналогичным уравнению (25); при этом следует учитывать, что если мерой концентрации является мольная доля АВ, то в знаменателе концентрационного множителя

уравнения (25) можно использовать выражение $1 - x_{AB}$.

Обычно при легировании соединений типа $A^{III}B^V$ рассматривается фазовая диаграмма, в которой в равновесии с жидкой фазой находится только одно соеди-

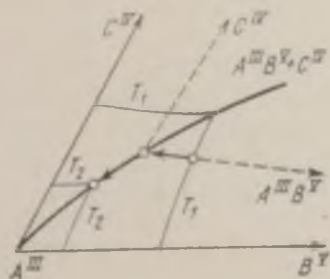


Рис. 11. Проекция изотерм ликвидуса и эвтектической линии в углу A^{III} концентрационного треугольника $A^{III}-B^V-C^{IV}$.

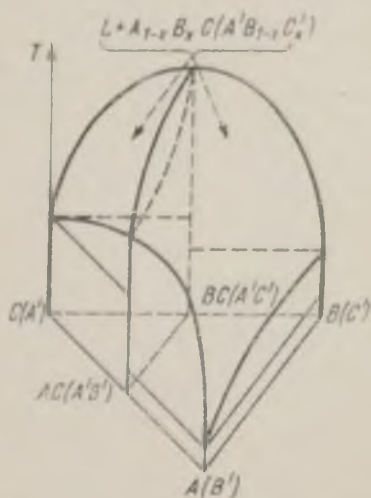


Рис. 12. Схематическое изображение диаграммы состояния тройной системы с непрерывным рядом твердых растворов по разрезу $AC-BC$ ($A'C'-A'B'$).

нение AB . Однако в некоторых случаях при охлаждении раствора возможна одновременная кристаллизация двух соединений различного состава AB и C_nB_m . Например, в системах типа $A^{III}B^V-Zn$ вблизи стороны B^V-Zn концентрационного треугольника и угла Zn существует область составов, в которой может происходить одновременная кристаллизация соединений типа $A^{III}B^V$ и $Zn_3B_2^V$. Эта область составов редко используется в жидкостной эпитаксии, хотя она мо-

жет занимать значительную долю площади концентрационного треугольника в системах, где $T_{A3}^F < T_{C_n B_m}^F$, например, в системе In—As—Zn.

С практической точки зрения, больший интерес представляет случай совместной кристаллизации двух твердых фаз различного состава вблизи угла растворителя А, как, например, в системах типа $A^{III}B^V$ —Ge(Si). В данных системах в области составов, соответствующих эвтектической линии на поверхности ликвидуса, в равновесии с жидкой фазой находятся одновременно две твердые фазы (рис. 11): соединение $A^{III}B^V$ и элемент IV группы периодической системы (германий или кремний).

Эвтектическая линия делит поверхность ликвидуса вблизи угла A^{III} на две части. В правой нижней части находится область составов, в которой жидкая фаза насыщена компонентом B^V . В этой области при охлаждении первоначально кристаллизуется только соединение $A^{III}B^V$, и изменение состава жидкой фазы происходит по разрезу: жидкая фаза исходного состава — соединение $A^{III}B^V$ (рис. 11).

Состав будет смещаться в направлении эвтектической линии до тех пор, пока раствор не станет насыщенным относительно компонента C^{IV} . Этому моменту соответствует начало совместной кристаллизации соединения $A^{III}B^V$ и элемента C^{IV} , а изменение состава жидкой фазы будет происходить по эвтектической линии в направлении угла компонента A^{III} . При исследовании фазовой диаграммы системы Ga—As—Si [49] было установлено, что в области небольших концентраций мышьяка и кремния растворимость мышьяка существенно не меняется при введении в жидкую фазу кремния, и наоборот. На основании этих результатов можно сделать вывод, что фазовые диаграммы соответствующих двойных систем позволяют определить особенности фазовых равнове-

сий и характер кристаллизации в тройных системах вблизи угла A^{III} .

Для выращивания эпитаксиальных слоев твердых растворов на основе соединений типа $A^{III}B^V$ используются тройные системы, фазовые диаграммы которых аналогичны диаграмме, представленной на рис. 12.

Если твердые растворы образуются по псевдобинарному разрезу $AC-BC$, то для получения эпитаксиальных слоев используется область составов жидкой фазы, которая находится внутри четырехугольника $A-AC-BC-B$; если же твердые растворы образуются по разрезу $A'B'-A'C'$, то используется область составов внутри треугольника $A-AB-AC$. Для обоих типов систем характерно следующее:

1. При увеличении концентрации более тугоплавкого соединения $BC(AC)$ в твердой фазе содержание растворенных компонентов в жидкой фазе уменьшается и, следовательно, при прочих равных условиях уменьшается толщина и скорость роста эпитаксиального слоя.

2. Твердая фаза обогащена по сравнению с жидкой фазой компонентом $B(C')$, который входит в состав более тугоплавкого соединения, и область составов вблизи угла $A(A')$ обеспечивает получение твердых растворов в широком интервале концентраций.

3. При снижении температуры происходит обеднение раствора-расплава компонентом, который входит в состав более тугоплавкого соединения, и, следовательно, концентрация этого компонента в эпитаксиальном слое уменьшается по мере охлаждения.

Чтобы более наглядно представить форму кривых изотерм ликвидуса и солидуса в тройной системе, твердые растворы в которой образуются по псевдобинарному разрезу $AC-BC$, воспользуемся уравнениями (14а) и (14б), считая твердый и жидкий растворы идеальными, а концентрацию компонента A

$x_A^l \approx 1$. В этом случае уравнения (14а) и (14б) преобразуются:

$$k_{AC} = x_C^l / x_{AC}^s, \quad (28a)$$

$$k_{BC} = x_B^l x_C^l / x_{BC}^s, \quad (k_{AC} > k_{BC}). \quad (28б)$$

Учитывая, что для бинарной системы А—В при данных допущениях $k_{AC} = x_C^0$, где x_C^0 — растворимость компонента С в А, и решая систему уравнений, получаем простые выражения для изотермы ликвидуса:

$$x_C^l = x_C^0 \frac{k_{BC}/k_{AC}}{k_{BC}/k_{AC} + x_B^l} \quad (29)$$

($x_C^0 = \text{const}$ при $T = \text{const}$) и для кривых распределения при постоянной температуре:

$$x^s = \frac{x_B^l}{k_{BC}/k_{AC} + x_B^l}. \quad (30)$$

Из уравнений (29) и (30) следует, что изменение состава жидкой и твердой фаз при увеличении концентрации компонента В в жидкой фазе имеет явно нелинейный характер. При этом темп уменьшения x_C^l и возрастания x_{BC}^s замедляется по мере увеличения концентрации компонента В.

Соотношение x_{BC}^s / x_B^l есть величина, эквивалентная коэффициенту распределения компонента В

$$(x_B^s / x_B^l = x_{BC}^s / 2x_B^l).$$

Так как k_{BC}/k_{AC} уменьшается при снижении температуры, то из уравнения (30) следует, что коэффициент распределения данного компонента возрастает при уменьшении температуры и его концентрации, а ха-

рактер этой зависимости аналогичен зависимости растворимости компонента С от концентрации компонента В в жидкой фазе [см. уравнение (286) и (29)].

Кривые изотерм ликвидуса и солидуса, а также влияющие формы кривых на изменение состава жидкой фазы в начальный момент кристаллизации показаны на рис. 13 и 14. В области концентраций, богатых компонентом В, даже при охлаждении в широком температурном интервале, изменение состава жидкой фазы не приведет к значительному изменению состава по толщине эпитаксиального слоя (рис. 15). В то же время в области составов вблизи угла А состав эпитаксиального слоя должен существенно изменяться в процессе выращивания (рис. 15), и при малых значениях x_B^L это может привести к тому, что на последнем этапе охлаждения будут кристаллизоваться слои чистого соединения АС.

Несмотря на то, что приближение идеальных растворов является самым грубым, оно оказалось вполне применимым для расчета такой системы, как, например, Ga—Al—As [21, 50] в области составов жидкой фазы, обогащенных галлием [22].

Следует отметить, что в этом приближении наименее строгим является допущение, что коэффициент активности мышьяка в жидкой фазе равен единице. Более строго считать $\gamma_{As}^L \neq 1$, но величиной, постоянной при данной температуре.

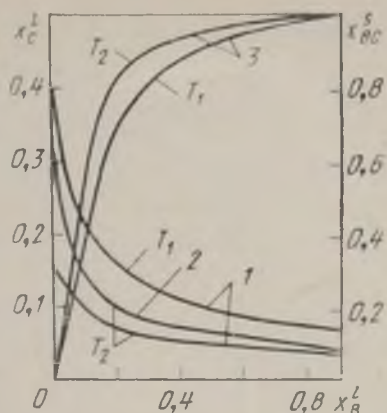


Рис. 13. Изотермы ликвидуса ($T_1 > T_2$) тройной системы с непрерывным рядом твердых растворов:

1 — изотермы ликвидуса по разрезу АС—ВС; 2 — изотермы ликвидуса по разрезу А'С—ВС ($T_{A'C}^F < T_{AC}^F$); 3 — изотермы кривых распределения при температурах T_1 и T_2 .

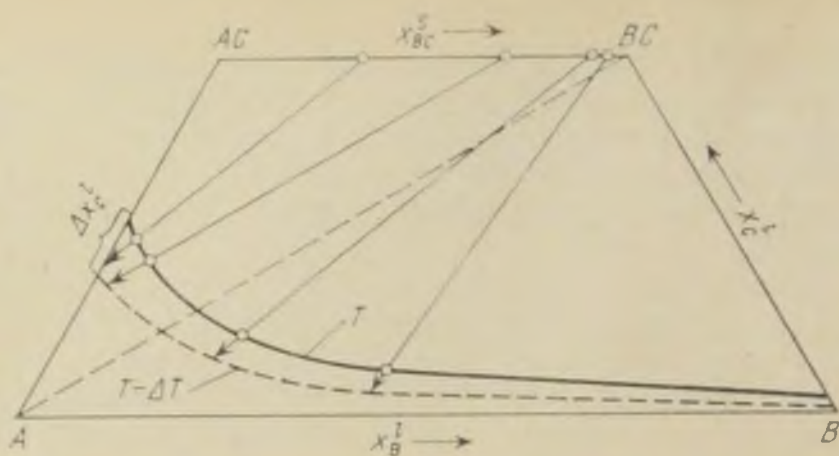


Рис. 14. Изотермическое сечение части тройной диаграммы и изменение состава жидкой фазы в начальный момент кристаллизации.

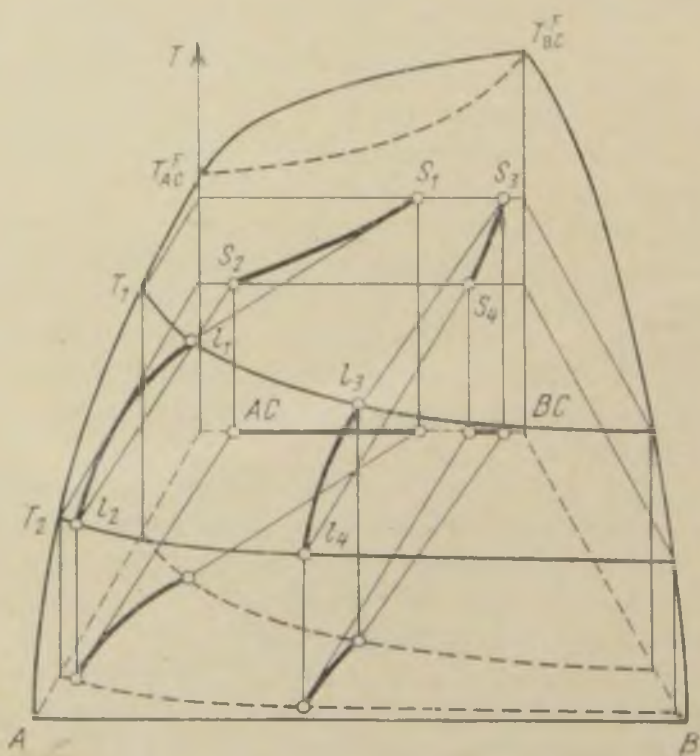


Рис. 15. Изменение состава жидкой фазы и твердого раствора при охлаждении.

При этом уравнения (29) и (30) сохраняют свой вид, так как при $\gamma_{As}^I \neq 1$ в уравнении (29) появляется множитель $\gamma_{As}^0/\gamma_{As}^I$ (γ_{As} — коэффициент активности мышьяка в галлии), который близок к единице при малых концентрациях мышьяка и алюминия в галлии; при выводе уравнения (30) γ_{As}^I сокращается. Допу-

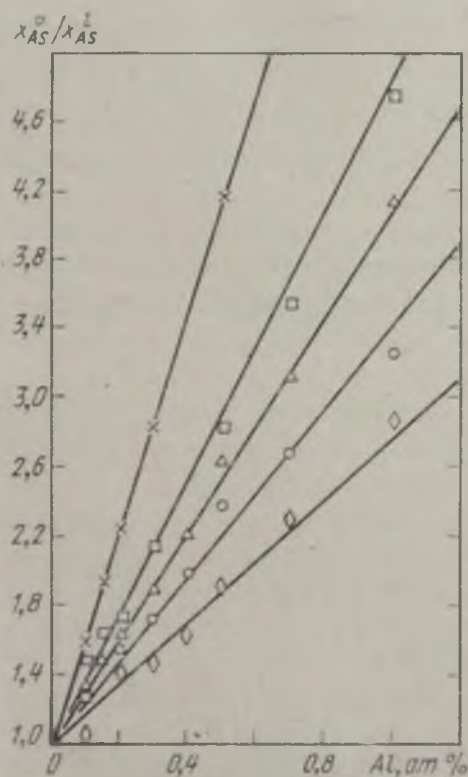


Рис. 16. Зависимость соотношения между растворимостью мышьяка в галлии (x_{As}^0) и в галлии с алюминием (x_{As}^I) от концентрации алюминия в жидкой фазе при температурах: + — 650 °C; □ — 700 °C; △ — 750 °C; ○ — 800 °C; ◇ — 850 °C.

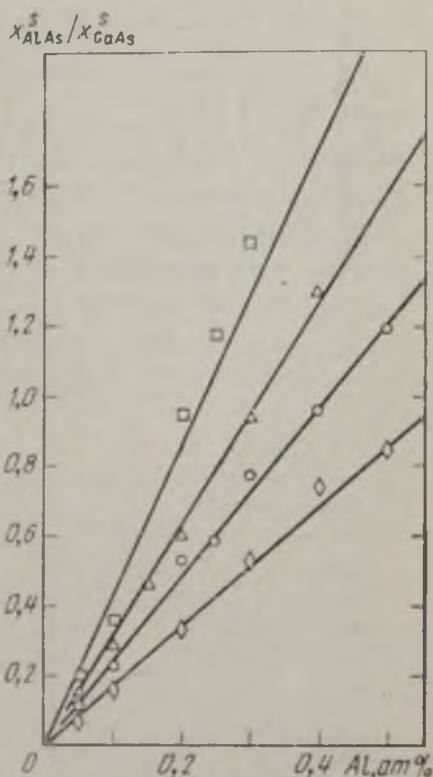


Рис. 17. Зависимость соотношения между компонентами твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ от концентрации алюминия в жидкой фазе при температурах:

□ — 700 °C; △ — 750 °C; ○ — 800 °C; ◇ — 850 °C.

шение, что коэффициенты активности остальных компонентов в жидкой и твердой фазах равны единице, является достаточно строгим, так как твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ близки к идеальным, $\alpha_{\text{Ga-Al}}=0$ [15, 41], а $\gamma_{\text{Ga}}^I \approx 1$ при $x \approx 1$.

Применимость этих допущений к системе Ga—Al—As в области составов, близких к углу галлия, подтверждается линейными зависимостями $x_{\text{As}}^0/x_{\text{As}}^I$ и $x_{\text{AlAs}}^s/x_{\text{GaAs}}^s$ от концентрации алюминия в жидкой фазе (рис. 16, 17) и $k_{\text{AlAs}}/k_{\text{GaAs}}$ от обратной абсолютной температуры [22]. Рассмотренное приближение, по-видимому, применимо также к другим системам, в которых твердые растворы образуются при замещении галлия алюминием, и представляет практический интерес, так как благодаря высоким значениям коэффици-

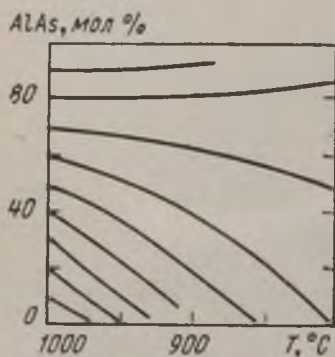


Рис. 18. Изменение состава в эпитаксиальных слоях твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при охлаждении раствора-расплава в интервале температур 1000 ... 800 °C.

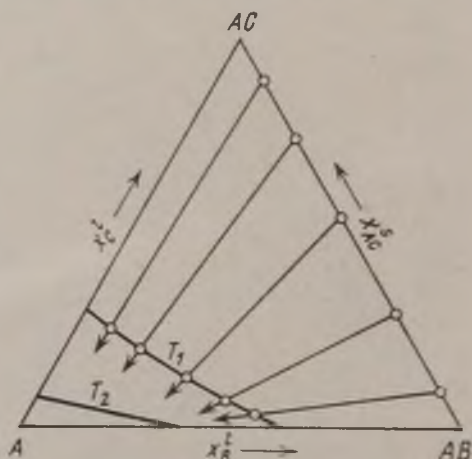


Рис. 19. Изотермические сечения при температурах T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$) части тройной диаграммы с непрерывным рядом твердых растворов по разрезу АВ—АС.

Стрелками показано изменение состава жидкой фазы в начальный момент кристаллизации.

коэффициента распределения алюминия диапазон концентрации 0 ... 1 ат. % алюминия в жидкой фазе позволяет получать при низких температурах твердые растворы в широком интервале составов.

Изменение коэффициента распределения в процессе охлаждения оказывает существенное влияние на характер распределения состава в эпитаксиальных слоях. Так, в системе Ga—Al—As в области составов твердых растворов, близких к AlAs, увеличение коэффициента распределения алюминия за счет температуры приводит к возрастанию концентрации AlAs в эпитаксиальном слое по мере охлаждения, несмотря на уменьшение концентрации алюминия в жидкой фазе (рис. 18) [15].

В частных случаях приближение идеальных растворов позволяет качественно определить особенности фазовых диаграмм тройных систем, в которых твердые растворы образуются по псевдобинарному разрезу АВ—АС. Решение системы уравнений (14а) и (14б) дает для области составов вблизи угла А линейную зависимость между концентрациями компонента В и С для изотерм ликвидуса и между концентрациями соответствующих компонентов для изотерм солидуса (рис. 19). Близкий к линейному вид изотерм ликвидуса и солидуса наблюдается, например, в системе Ga—As—P [43, 44, 51, 52].

Эпитаксиальное выращивание в изотермических условиях является частным случаем по отношению к процессу, в котором кристал-

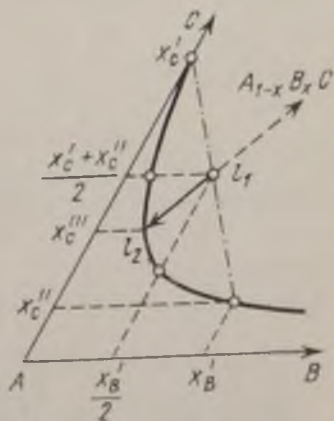


Рис. 20. Изменение состава жидкой фазы при изотермическом смешивании двух растворов-расплавов различного состава.

лизация осуществляется охлаждением раствора. В двойной системе, когда кристаллизующимся материалом является «чистое» простое вещество и соединение с узкой областью стехиометрии, состав жидкой фазы во время процесса должен оставаться постоянным, а толщина эпитаксиального слоя будет определяться временем процесса и скоростью подачи материала. В тройной системе в общем случае следует учитывать возможность изменения состава жидкой и твердой фаз в процессе эпитаксиального выращивания. В связи с тем, что процесс ведется в изотермических условиях, изменение состава будет происходить вдоль изотерм ликвидуса, и только это изменение состава будет оказывать влияние на коэффициент распределения. В тех случаях, когда подпитка осуществляется таким образом, что объем жидкой фазы остается постоянным, процесс по своему характеру будет аналогичен процессу зонной плавки [53—55].

Особым случаем жидкостной эпитаксии в изотермических условиях является изотермическое смешивание. Из рис. 20 видно, что в тройной системе, где твердые растворы кристаллизуются по псевдобинарному разрезу АС—ВС, необходимое пересыщение достигается за счет нелинейности изотермы ликвидуса $(x_c' + x_c'')/2 > x_c^{\text{III}}$. Поэтому толщина эпитаксиального слоя при изотермическом смешивании будет возрастать при смещении точки на кривой ликвидуса, соответствующей составу x_B' , в область больших концентраций компонента В.

1.5. Особенности неравновесной кристаллизации

Количественная оценка влияния различных факторов на процесс кристаллизации в неравновесных условиях при жидкостной эпитаксии сопряжена с рядом трудностей [56—63]. Поэтому основные особенности процесса неравновесной кристаллизации будут

рассмотрены только качественно. К ним относятся наличие градиента концентрации компонентов в объеме жидкой фазы и кристаллизация части материала вне эпитаксиального слоя. Обе особенности связаны с тем, что процесс диффузии в жидкой фазе происходит с конечными скоростями, а составы жидкой и твердой фаз существенно различаются.

Рассмотрим в качестве примера процесс кристаллизации компонента В на подложке из того же материала при охлаждении раствора (рис. 21). Поскольку подложка является затравкой, то в первую очередь кристаллизация будет происходить на ее поверхности. Так как в твердой фазе концентрация компонента В

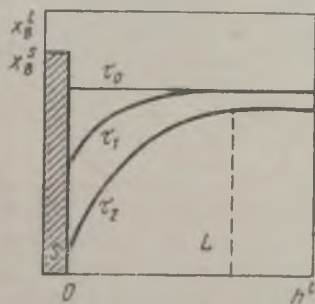


Рис. 21. Изменение распределения концентрации кристаллизующегося компонента (В) в жидкой фазе вблизи подложки при охлаждении раствора.

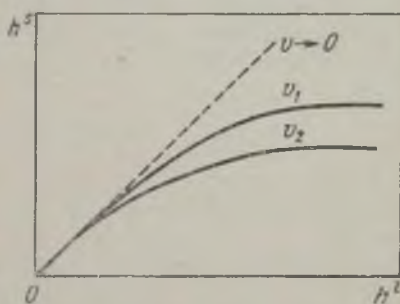


Рис. 22. Зависимость толщины эпитаксиального слоя от толщины слоя расплава при различных скоростях охлаждения ($v_2 > v_1$).

больше, чем в жидкой, то вблизи поверхности подложки концентрация этого компонента по мере кристаллизации будет уменьшаться. На достаточно большом расстоянии от подложки концентрация компонента в растворе остается постоянной до тех пор, пока в результате переохлаждения раствора (момент времени T_2) не начнется кристаллизация в объеме

жидкой фазы (на рис. 21 эта область ограничена пунктиром). Следовательно, при неравновесной кристаллизации толщина эпитаксиального слоя не будет прямо пропорциональна толщине раствора и будет зависеть от скорости охлаждения (рис. 22). Соответственно, нелинейными будут и зависимости скорости роста слоя от толщины расплава (при постоянной скорости охлаждения) и от скорости охлаждения (при данной толщине расплава).

Другим следствием наличия градиента концентрации в объеме расплава является отклонение распределения между жидкой и твердой фазами от равновесного. Это отклонение, несмотря на сравнительно малые скорости кристаллизации в жидкостной эпитаксии, возрастает при увеличении коэффициента распределения (при $k > 1$) и увеличении скорости охлаждения.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Аппаратурное оформление процесса жидкостной эпитаксии

Как ранее отмечалось, по аппаратурному оформлению различные варианты жидкостной эпитаксии могут быть подразделены на эпитаксию в открытой и закрытой системах.

«Открытый» метод

Рассмотрим аппаратурное оформление процесса жидкостной эпитаксии в открытой системе, предложенного Нельсоном [5]. Подложка и расплав находятся в различных частях контейнера (рис. 23), установленного в кварцевом реакторе, через который пропускается водород. При достижении требуемой температуры печь наклоняется и расплав покрывает подложку. Удаление избыточного растворителя после окончания процесса осуществляется обратным поворотом печи. Для более полного удаления раствора-расплава с поверхности выращенных слоев при обратном повороте печи иногда прибегают к движению контейнера. В этом случае удаление расплава происходит при резкой остановке контейнера.

Использование поворотной печи для проведения процесса жидкостной эпитаксии имеет ряд недостатков. В частности, необходимость поворота печи лимитирует ее размеры, не позволяя получать значитель-

ное изотермическое плато в печи, что важно при прецизионном ведении процесса. Малый угол поворота печи может привести к неполному смачиванию поверхности подложки раствором-расплавом. Следовательно, приходится проводить процесс из достаточно большого объема расплава, что ограничивает воспроизводимый рост тонких эпитаксиальных слоев.

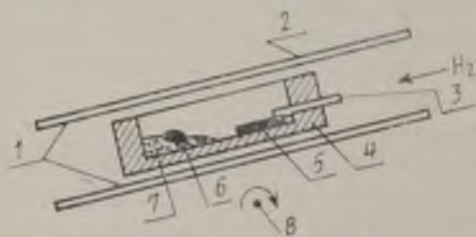


Рис. 23. Аппаратурное оформление процесса жидкостной эпитаксии в поворотной печи:

1 — реактор; 2 — печь; 3 — держатель подложки; 4 — лодочка; 5 — подложка; 6 — полупроводник; 7 — раствор-расплав металл-полупроводник; 8 — поворотное устройство.

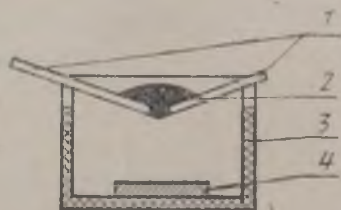


Рис. 24. Контейнер для жидкостной эпитаксии:

1 — графитовые (кварцевые) пластины; 2 — раствор-расплав; 3 — лодочка; 4 — подложка.

Указанные выше недостатки устраняются при использовании поворотного контейнера; печь в этом случае остается неподвижной. Контакт расплава с подложкой осуществляется при повороте контейнера. Различные варианты конструкции поворотных контейнеров рассматриваются в работе [64]. При использовании поворотного контейнера по окончании процесса после декантации расплава с поверхности эпитаксиального слоя контейнер обычно выдвигается в необогреваемую часть реактора.

Для ряда систем подложка — расплав рассмотренные выше конструкции контейнеров не позволяют добиться удовлетворительных результатов, например из-за плохого смачивания подложки легко окисляю-

щейся поверхностью расплава. В этом случае применяют либо несколько видоизмененные конструкции контейнеров (рис. 24), либо вертикальный вариант метода жидкостной эпитаксии.

В контейнере, схема которого показана на рис. 24, расплав при достижении необходимой температуры сбрасывается в нижнюю часть лодочки на находящуюся там подложку. При этом если расплав содержит окисную пленку, то она разрывается и не препятствует смачиванию. Удаление расплава осуществляется обычно поворотом контейнера.

В вертикальном варианте метода жидкостной эпитаксии (рис. 25) подложка проходит через окисную пленку, которая может образоваться на поверхности расплава, и смачивание происходит на свободной от окисной пленки поверхности расплава. В этом варианте легирование можно осуществить во время выращивания введением лигатуры или примеси в расплав в любой момент процесса эпитаксии.

В вертикальном варианте метода жидкостной эпитаксии в течение одного процесса можно изготовить многослойные структуры, однако образование окисной пленки на поверхности расплава в значительной мере затрудняет это. Поэтому аппаратное оформление вертикального варианта (рис. 25) применяют, в основ-

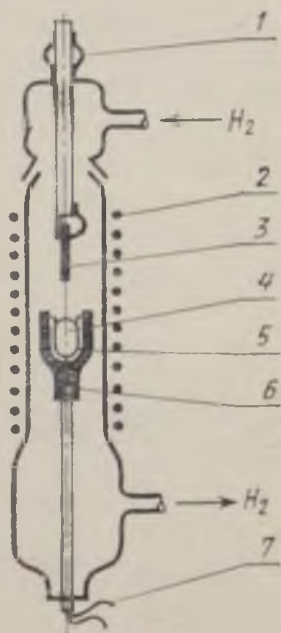


Рис. 25. Аппаратное оформление вертикального варианта жидкостной эпитаксии:

1 — уплотнение; 2 — печь сопротивления; 3 — подложка; 4 — раствор расплава; 5 — кварцевый тигель; 6 — графитовый тигель; 7 — термомпара.

ном, для выращивания одиночных эпитаксиальных слоев и p — n -переходов (меняя тип легирующей примеси в процессе выращивания). Аналогичное аппаратное оформление применяется и для реализации отмеченного нами выше «метода быстрого погружения» [4].

Для получения многослойных структур в вертикальном варианте можно использовать секционный тигель, содержащий расплавы разного состава. Подложка, закрепленная в цилиндрическом держателе, приводится в контакт с расплавом при вращении держателя [2].

Однако большее распространение для выращивания многослойных эпитаксиальных структур получил контейнер «пенального» типа (рис. 26). В этом контейнере пластина-подложка, находящаяся на прямо-

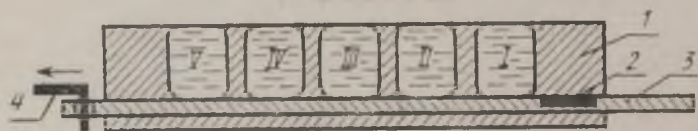


Рис. 26. Контейнер «пенального» типа для жидкостной эпитаксии:

1 — неподвижная часть контейнера; 2 — подложка; 3 — подвижная часть контейнера; 4 — тяга; I—V — ванны с расплавом.

угольном держателе подложки, поочередно передвигается из одной ванны с расплавом в другую, при этом состав эпитаксиальных слоев определяется составом расплавов в ваннах. Одной из основных технологических трудностей при выращивании многослойных эпитаксиальных структур в таких контейнерах является перетекание расплавов из одной ванны в другую.

В ряде вариантов метода жидкостной эпитаксии, например в варианте изотермического смешивания расплавов, перетекание расплава является необходи-

мым для проведения процесса, однако во всех других случаях оно является крайне нежелательным, так как снижает воспроизводимость процесса получения эпитаксиальных слоев с заданными характеристиками. Для устранения этого явления держатель подложки рекомендуется изготавливать из материалов, не смачивающихся данным раствором-расплавом. Другой возможностью уменьшения перетекания расплава из предыдущей ванны в последующую является создание в каждой последующей ванне более высокого уровня расплава, что приводит к встречной «промывке» движущейся подложки.

Мы более подробно рассмотрели контейнер «пенальной» конструкции, так как он, по-видимому, позволяет решить большинство задач, которые ставятся в процессе жидкостной эпитаксии: выращивать эпитаксиальные слои из расплавов с легкоокисляющейся поверхностью, поскольку можно механически удалять окисную пленку перед введением подложки под расплав; выращивать как одиночные эпитаксиальные слои, так и многослойные структуры.

При проведении процесса жидкостной эпитаксии в температурном поле конструктивное оформление контейнера несложно (рис. 27). Градиенты температуры через расплав в этом варианте метода жидкостной эпитаксии обычно не превышают 10 ... 15 °C/см

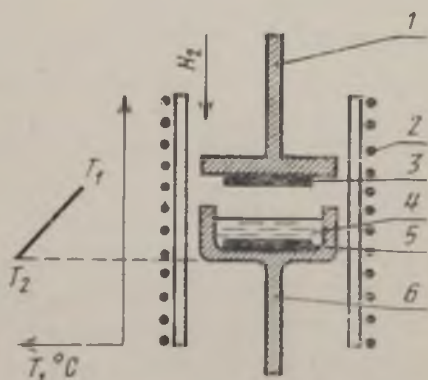


Рис. 27. Аппаратурное оформление жидкостной эпитаксии в температурном поле:

1 — держатель подложки; 2 — печь сопротивления; 3 — подложка; 4 — расплав; 5 — избыток расплава; 6 — тигель.

и могут быть получены при использовании печей со-противления с отдельным электрическим питанием верхней и нижней обмоток печи. Выбор контейнерных материалов для процессов жидкостной эпитаксии облегчается сравнительно низкими (по сравнению с выращиванием объемных монокристаллов) температурами процесса. Поэтому для большинства систем процесс жидкостной эпитаксии проводится в контейнерах из кварца или графита. При наличии в составе расплава элементов, реагирующих с кварцем, например алюминия, контейнеры изготавливаются из графита (пирографита, стеклографита), алунда, нитрида алюминия и других контейнерных материалов.

Реакционная камера и контейнеры перед использованием в процессе жидкостной эпитаксии подвергаются термообработке. Так, графитовые контейнеры, изготавливаемые из графита высокой чистоты, отжигаются в вакууме при 1500 ... 2000 °C. При этом достигается очистка от ряда примесей, абсорбируемых графитом. Реакционную камеру (реактор) рекомендуется до начала работы с ней отжечь при температуре, на 150 ... 100 °C большей, чем температура процесса.

Способность расплавов ряда металлов-растворителей окисляться при повышенных температурах предъявляет особые требования к чистоте газа, в атмосфере которого проводится процесс. Обычно при использовании различных вариантов жидкостной эпитаксии процесс проводится в атмосфере водорода чистотой 99,99999%. При этом желательна максимально возможная очистка водорода от следов кислорода и паров воды. Применение, в основном, находит водород с точкой росы не выше —70 °C, что достигается, например, очисткой водорода диффузией через специальные сплавы на основе палладия.

Реактор заполняют чистым водородом или смесью азота с водородом либо после предварительной продувки его азотом, либо после вакуумирования. Пред-

варительная герметизация реактора позволяет проводить процесс в более стерильных условиях, что особенно важно при выращивании нелегированных эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов.

При получении полупроводниковых материалов, которые в достаточной степени растворяются в металлах при температурах 200 ... 300 °C, в качестве защитной среды иногда используют глицерин, стеарин и ряд других органических соединений. При этом температура процесса должна быть выше температуры плавления и ниже температуры кипения этих соединений. Использование этих материалов позволяет предохранить раствор-расплав от окисления и в то же время значительно облегчает визуальное наблюдение за процессом жидкостной эпитаксии.

«Закрытый» метод

В 1965 г. А. Т. Гореленок и Б. В. Царенков предложили метод выращивания монокристаллических слоев и электронно-дырочных переходов в полупроводниках жидкостной эпитаксией в закрытой системе [65]. По этому варианту для получения эпитаксиального слоя заданной толщины на исходную пластину полупроводника наносят определенное количество металла-растворителя. Затем пластину помещают в кварцевую ампулу (рис. 28,а). В ампулу помещается также легирующая примесь, а для случая жидкостной эпитаксии разлагающихся при высоких температурах полупроводниковых соединений — элемент соединения, обладающий большой упругостью паров при температурах процесса. Печь сопротивления, в которую загружается ампула, обычно содержит две температурные зоны: в одной из этих зон располагается пластина с расплавом, а в другой — легирующая примесь и при жидкостной эпитаксии разлагающихся

соединений — элемент этого соединения, обладающий высокой упругостью паров.

При жидкостной эпитаксии в закрытой системе процесс проводится в глубоком вакууме, однако смачивание пластины-подложки металлом-растворителем проводится в атмосфере водорода. Объясняется это тем, что смачивание на воздухе или в вакууме в ряде случаев оказывается неудовлетворительным из-за наличия окисной пленки на поверхности расплава и подложки. Обычно температурно-временной режим смачивания подложки предусматривает нагрев до температуры, при которой окисные пленки удаляют с поверхности подложки и расплава, и некоторую выдержку при этой температуре, после чего расплав заливается на подложку. Смачивание подложки расплавом может быть проведено в контейнере, показанном на рис. 24. После смачивания система быстро охлаждается до комнатной температуры во избежание неконтролируемого подрастворения подложки расплавом.

Жидкостную эпитаксию в закрытой системе можно провести и без предварительного смачивания подложки металлом-растворителем. В этом случае раствор-расплав и подложка размещаются в разных частях ампулы (рис. 28,б) и процесс проводится, как и в описанном выше варианте жидкостной эпитаксии, в открытой системе [5]. Перед вакуумированием ампула заполняется в этом случае инертным газом.

Получение требуемого распределения примесей в эпитаксиальных слоях и особенно выращивание многослойных полупроводниковых структур методом жидкостной эпитаксии предъявляет определенные требования к автоматическому регулированию процесса. Скорости роста материала в процессах жидкостной эпитаксии находятся в пределах от долей микрона до нескольких микрон в минуту. Получение таких скоростей роста материалов достигается при скорос

гах охлаждения расплавов примерно от 0,1 до 10 ... 15 °С/мин. Программированное охлаждение раствора-расплава с такими скоростями не представляет

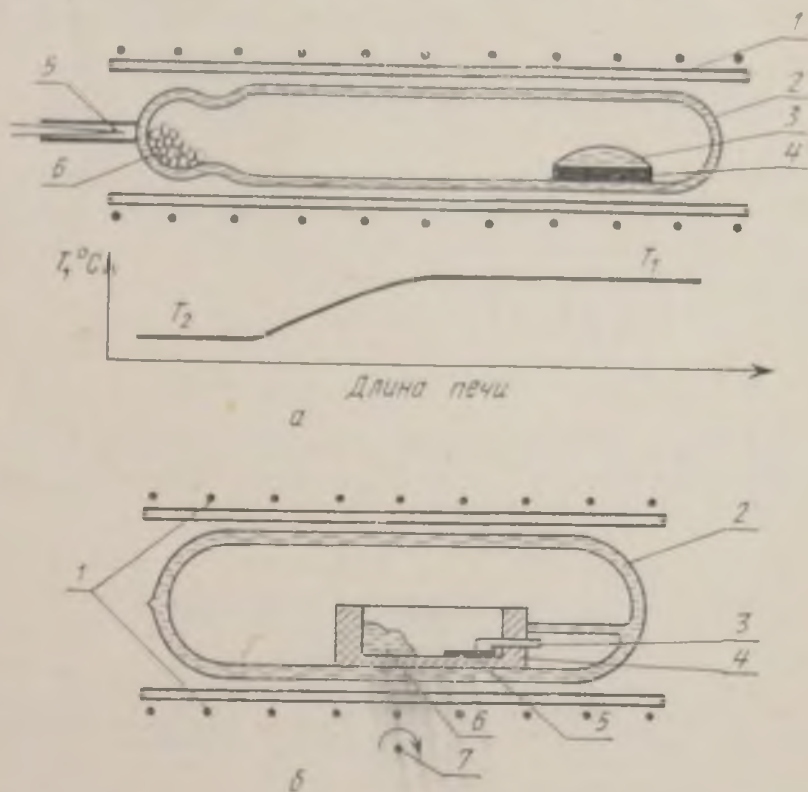


Рис. 28. Аппаратурное оформление жидкостной эпитаксии в закрытой системе:

a — с предварительным нанесением раствора-расплава на подложку. 1 — печь сопротивления; 2 — ампула; 3 — раствор-расплав; 4 — подложка. 5 — термопара; 6 — летучий компонент соединения; *b* — с нанесением раствора-расплава на подложку в процессе эпитаксии: 1 — печь сопротивления; 2 — ампула; 3 — держатель подложки; 4 — лодочка; 5 — подложка. 6 — раствор-расплав; 7 — поворотное устройство.

серьезной технической трудности, поскольку аналогичные задачи успешно решены в аппаратуре для получения объемных кристаллов из расплавов.

Особенности аппаратурного оформления жидкостной эпитаксии, которые характерны для процессов по-

лучения слоев некоторых полупроводниковых материалов, будут рассмотрены ниже при описании жидкостной эпитаксии этих материалов.

2.2. Получение полупроводниковых материалов методом жидкостной эпитаксии

Жидкостная эпитаксия с успехом применяется как метод получения эпитаксиальных слоев и структур на основе полупроводниковых соединений и их твердых растворов. Рассмотрим особенности получения полупроводниковых материалов этим методом.

Соединения $A^{III}B^V$ на основе галлия

Данные о некоторых свойствах полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ на основе галлия представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$
на основе галлия

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	Структура	Параметр решетки, Å	Показатель преломления	Ширина запрещенной зоны при 300 К, эВ
GaN	1500	Вюртцит	$a=3,189$ $c=5,185$	2,1...2,4	3,25
GaP	1467	Сфалерит	5,4511	2,9	2,25
GaAs	1237	"	5,6532	3,2	1,43
GaSb	706	"	6,0954	3,7	0,68

Низкая температура плавления галлия ($29,8^\circ C$) и значительная растворимость этих соединений (исключая GaN) в галлии при температурах, много меньших температуры плавления соединений, делает перспективной жидкостную эпитаксию соединений на основе

галлия из растворов этих соединений с галлием. Растворимость GaN в галлии даже при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ весьма незначительна, менее 1 мол. %. В применении к этому материалу процесс жидкостной эпитаксии не реализован, хотя получение эпитаксиальных слоев GaN является, по-видимому, очень важной для полупроводниковой электроники задачей. Для дру-

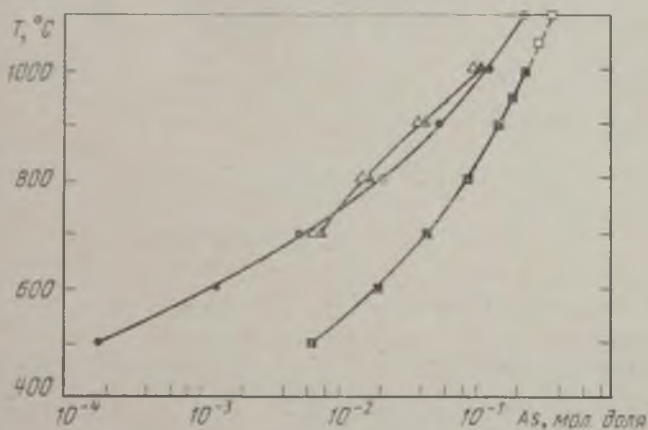


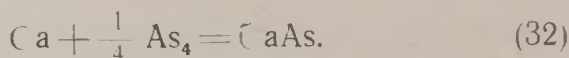
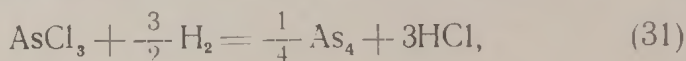
Рис. 29. Растворимость арсенида галлия в металлах:

● — галлий; ■ — олово; ▲ — висмут; △ — свинец;
□ — германий.

гих отмеченных в таблице соединений жидкостная эпитаксия является весьма распространенным методом получения монокристаллических слоев этих материалов. В первую очередь, это относится к GaAs, одному из важнейших материалов современной полупроводниковой электроники.

Арсенид галлия. Данные по растворимости GaAs в металлах [66] приведены на рис. 29. Наиболее подходящим металлом-растворителем, исходя из требований, сформулированных нами ранее, является галлий.

Получение нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs. Эпитаксиальные слои GaAs могут быть выращены большинством из описанных в гл. 1 вариантов метода жидкостной эпитаксии. Получение нелегированных слоев GaAs обычно проводится в открытой системе с использованием в качестве металла-растворителя галлия, а в качестве источника мышьяка как нелегированного GaAs, так и соединений мышьяка — AsH₃ или AsCl₃. В последнем случае расплав галлия насыщается мышьяком обычно при температурах ~800 ... 900 °C при протекании смеси AsCl₃—H₂. Образование GaAs происходит по реакциям



Использование в качестве источника мышьяка указанных выше его соединений позволяет получать эпитаксиальные слои GaAs с высокой подвижностью электронов ($\mu_n^{300\text{K}} = (6...9) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $\mu_n^{77\text{K}} = (8...10) \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), однако еще более высокие результаты удается получить при жидкостной эпитаксии нелегированных слоев GaAs с использованием в качестве источника мышьяка нелегированных кристаллов GaAs. В работе [67] сообщается о получении эпитаксиальных слоев GaAs с избыточной концентрацией электронов $(N_d - N_a) = 3,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью электронов при 77 К ($\mu_n^{77\text{K}}$), равной $2,44 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Эти результаты лучше, чем аналогичные данные по нелегированным слоям GaAs, выращенным из газовой фазы.

При выращивании нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs предъявляются повышенные требования к чистоте исходных и контейнерных материалов. Галлий, используемый для таких процессов, обычно

содержит остаточных примесей менее $1 \cdot 10^{-4}\%$, а GaAs имеет концентрацию носителей $(1 \dots 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Подготовка GaAs (источника) к эпитаксии обычно включает в себя предварительное травление перед взвешиванием и повторное травление непосредственно перед процессом. Галлий непосредственно перед процессом либо специально не обрабатывается, либо отжигается в вакууме при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ для удаления окисной пленки с поверхности.

Вопросы аппаратурного оформления процесса жидкостной эпитаксии GaAs при выращивании нелегированных слоев решаются традиционно; несколько большее внимание уделяется чистоте контейнера, который обычно изготавливается из стеклографита или кварца высокой чистоты, а также чистоте водорода (суммарное содержание примесей не более $10^{-5}\%$). Реактор перед заполнением его водородом обычно герметизируют.

Подрастворение подложки раствором-расплавом в процессе жидкостной эпитаксии при получении нелегированных эпитаксиальных слоев GaAs нежелательно, так как это может привести к неконтролируемому загрязнению раствора-расплава примесями из подложки. Необходимость проведения процесса без подрастворения подложки предъявляет повышенные требования к ее подготовке. В этом случае за основу могут быть приняты рекомендации по подготовке подложек GaAs для газовой эпитаксии. В связи с этим представляют интерес выполненные в работе [68] исследования поверхности подложек GaAs после различных вариантов подготовки. Наилучшие результаты были получены после подготовки подложек по следующей схеме: шлифовка — ультразвуковая промывка в горячем изопропиловом спирте (30 мин) — травление в смеси $3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при $50 \dots 60^\circ\text{C}$ (15 мин) — промывка в дистиллированной воде —

сушка фильтровальной бумагой. Поверхность обработанных таким образом подложек не имела пятен после просушки, а при последующей термической обработке дефектов поверхности не наблюдалось даже при увеличении $1000\times$. При необходимости минимального подрастворения подложки при эпитаксии шлифовка ее обычно заканчивается на абразивах с малым размером частиц (1 ... 3 мкм), после чего следует оптическая полировка, а затем подложка проходит стадию обработки, аналогичные вышеописанным.

В качестве подложек для жидкостной эпитаксии нелегированных слоев GaAs употребляются ориентированные по определенной кристаллографической плоскости пластины легированного (n^+) или полуизолирующего GaAs [69].

Получение легированных эпитаксиальных слоев GaAs. Поведение примесей в GaAs в настоящее время изучено достаточно полно. Наибольшее применение для выращивания легированных монокристаллов GaAs находят примеси II группы периодической системы (цинк и кадмий), являющиеся в GaAs акцепторами, и примеси VI группы (теллур, сера, селен), являющиеся донорами. В последнее время большое внимание уделяется выращиванию кристаллов GaAs, легированных элементами IV группы (кремнием, германием, оловом), являющимися амфотерными примесями в соединениях типа $A^{III}B^V$. При различных условиях кристаллизации эти примеси могут входить как в подрешетку галлия, так и в подрешетку мышьяка, давая соответственно донорные и акцепторные уровни в запрещенной зоне. Определенный интерес вызывает также легирование GaAs такими примесями VI группы, как кислород и хром, а также некоторыми примесями VIII группы (железо) с целью получения высокоомного полуизолирующего материала. Для решения ряда специфических задач иногда применяют комплексное легирование GaAs несколькими примесями

одновременно (например, цинком и теллуром, хромом и теллуром и т. д.).

Основу процессов получения легированных монокристаллов GaAs составляют фазовые равновесия в системах GaAs — примесь, которые в общем случае описываются соответствующими диаграммами состояния систем галлий — мышьяк — примесь. При выращивании слоев GaAs по методу жидкостной эпитаксии интерес обычно представляет только галлиевый угол тройных диаграмм, а также политермические разрезы GaAs — примесь.

В системах галлий — мышьяк — примесь образуется ряд химических соединений в двойных диаграммах состояния мышьяка и галлия с легирующими примесями. При этом четкое представление о характере кристаллизации в конкретной области тройной диаграммы состояния галлий — мышьяк — примесь можно получить только после триангуляции диаграммы состояния этих систем.

Исследования, выполненные в системах Ga—As—Zn [70], Ga—As—Te [71], Ga—As—Cr [72], показали, что разрезы арсенид галлия — примесь не определяют триангуляцию этих систем. Поэтому при строгом рассмотрении кристаллизующиеся слои легированного этими примесями монокристаллического GaAs следует рассматривать как твердые растворы химических соединений этих примесей с галлием в GaAs (например, твердый раствор GaTe в GaAs при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs из растворов Ga—As—Te). Малая концентрация легирующих примесей в GaAs позволяет пренебречь этим фактором и рассматривать атомарную растворимость цинка, теллура и хрома в GaAs. Аналогичные допущения, по-видимому, будут верны и для случая жидкостной эпитаксии GaAs, легированного селеном и серой.

В системах галлий — мышьяк — примесь IV группы (кремний, германий, олово) разрезы GaAs — примесь являются квазибинарными и определяют триангуляцию соответствующих тройных систем [19, 73—75]. Это согласуется с амфотерным поведением примесей IV группы в GaAs, так как из понятия квазибинарности следует вероятность замещения атомами кремния, германия и олова как узлов в галлиевой, так и в мышьяковой подрешетках.

Поведение примесей в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных жидкостной эпитаксией, отличается от их поведения в кристаллах, выращенных из расплавов стехиометрического состава. Прежде всего, коэффициент распределения основных легирующих примесей в GaAs отличается от его величины, установленной при температуре плавления соединения (табл. 4). Во-

Таблица 4

Поведение примесей в арсениде галлия

Элемент	Тип центра	Энергия ионизации, эВ	Коэффициент распределения	
			при $T=T_{пл}$ k_1	при $T < T_{пл}$ k_2
S	<i>n</i>	0,00610	0,30	—
Se	<i>n</i>	0,00589	0,30	~1 (960° C)
Te	<i>n</i>	0,0058	0,059	~1 (827° C)
				0,35 (1000° C)
Si	<i>n</i>	0,00581	0,14	$k_2 < k_1$
		0,03		
Ge	<i>n</i>	0,00608		0,0083
	<i>p</i>	0,038	0,01	(900° C)
Sn	<i>n</i>	0,006	0,08	0,0004
				(850° C)
Zn	<i>p</i>	0,029	0,40	0,04 (750° C)
Cr	<i>p</i>	0,79	0,0006	$k_2 < k_1$
Fe	<i>p</i>	0,52	0,001	$k_2 < k_1$

вторых, процесс жидкостной эпитаксии проводится в режиме охлаждения раствора-расплава в некотором интервале температур, за исключением процесса жидкостной эпитаксии в температурном поле. Если этот температурный интервал достаточно велик, содержание мышьяка в насыщенном растворе-расплаве галлий — мышьяк — легирующая примесь на верхнем пределе этого температурного интервала будет значительно выше, чем на нижнем. В соответствии с этим замещение примесями узлов в подрешетке мышьяка при более высокой температуре затруднено. В работе [76] при выращивании GaAs методом жидкостной эпитаксии в температурном поле было установлено, что концентрация носителей в слоях, легированных теллуrom, возрастает более чем в 5 раз при изменении температуры выращивания от 850 до 700 °C. Аналогичный характер поведения примесей наблюдается и при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs, легированных серой и селеном.

При легировании эпитаксиальных слоев GaAs примесями VI группы практически вплоть до предела растворимости примеси в GaAs не наблюдается значительного несоответствия между концентрацией атомов примеси, определяемой химическими методами анализа, и концентрацией электронов, определяемой по результатам электрических измерений. Такое несоответствие характерно для кристаллов GaAs, выращенных из расплава стехиометрического состава, и объясняется различными формами нахождения примеси (политропией) в GaAs [77]. По-видимому, при жидкостной эпитаксии GaAs, легированного примесями VI группы, создаются более благоприятные условия для образования в нем твердого раствора примеси.

Легирование эпитаксиальных слоев GaAs примесями VI группы осуществляется как введением в исходную шихту примесей в чистом виде, так и до-

бавлением GaAs, легированного этими примесями. Так, при использовании GaAs, легированного теллуром до концентраций электронов $n = 2 \cdot 10^{17} \dots 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, процент теллура, перешедшего из источника в пленку, составлял 10 ... 15% от исходной концентрации при температуре процесса $\sim 800^\circ\text{C}$ [78].

Другой перспективной методикой легирования GaAs примесями VI группы является введение их в исходную шихту в виде соединений этих примесей с галлием, например в виде теллурида галлия при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs, легированного теллуром. При температуре 1000°C коэффициент распределения теллура равен 0,35 [79]. Температурная зависимость коэффициентов распределения селена и теллура исследована в работе [80].

Амфотерное поведение примесей IV группы в GaAs вызывает особый интерес к получению его эпитаксиальных слоев, легированных кремнием, германием и оловом. При выращивании монокристаллов GaAs из расплавов стехиометрического состава материал, легированный этими примесями, всегда получается n -типа проводимости, причем при сопоставимых концентрациях электронов в сильно легированных кристаллах ($n > 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) подвижность электронов существенно ниже, чем в кристаллах, легированных теллуром. Этот факт объясняется заметной электрической компенсацией GaAs, легированного примесями IV группы, которая связана с амфотерной природой этих примесей в GaAs.

Поведение примесей IV группы при выращивании эпитаксиальных слоев GaAs из растворов-расплавов галлий — мышьяк — примесь IV группы существенно отличается от их поведения в кристаллах, выращенных из расплавов стехиометрического состава. При легировании слоев оловом по-прежнему получается GaAs n -типа проводимости, однако, в отличие от эпитаксиальных слоев GaAs, легированных теллуром,

концентрация электронов в слоях, легированных оловом, будет возрастать с повышением температуры процесса, так как при этом облегчается замещение оловом узлов в подрешетке галлия. При легировании оловом удастся получить эпитаксиальные слои GaAs с воспроизводимым уровнем легирования в широком диапазоне концентраций; при этом подвижность электронов в слоях довольно высока. Так, в работе [81] получены слои, легированные оловом, с концентрацией электронов $n = 1,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью электронов при 300 К $\mu_{300\text{K}} = 7200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Коэффициент распределения олова при температурах жидкостной эпитаксии $\sim 800 \dots 850^\circ\text{C}$ приблизительно в 100 раз меньше коэффициента распределения ($k_1 = 0,08$), определенного для расплава стехиометрического состава.

Наиболее полно амфотерность поведения примесей IV группы в слоях GaAs, выращенных жидкостной эпитаксией, проявляется при легировании кремнием. В зависимости от температуры проведения процесса и ряда других факторов могут быть получены эпитаксиальные слои GaAs, легированные кремнием, как p - так и n -типа проводимости. При этом в ходе одного процесса жидкостной эпитаксии можно вырастить p - n -структуру, p - и n -области которой легированы кремнием. Поведение кремния в GaAs будет рассмотрено более подробно в гл. 3.

Германий в эпитаксиальных слоях GaAs является акцепторной примесью. Подвижность дырок в слоях GaAs, легированных германием, находится на уровне подвижности дырок в пленках, легированных цинком, и существенно выше, чем в слоях GaAs, легированных кремнием. Это объясняется значительно меньшей компенсацией в пленках, легированных германием, по сравнению с пленками, легированными кремнием. При высоких уровнях легирования германием ($p > 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) концентрация германия в эпитаксиальных слоях значительно превышает концентра-

цию дырок, причем пока неясно, в каком виде находится избыточный германий. Коэффициенты распределения германия, определенные различными авторами, существенно отличаются друг от друга. В работе [82] значение коэффициента распределения германия установлено равным 0,083 для температуры $\sim 900^\circ\text{C}$ при содержании германия в исходном растворе-расплаве менее 5 ат. %.

Из примесей II группы наибольшее применение для легирования эпитаксиальных слоев GaAs находят цинк, являющийся, как и в кристаллах GaAs, полученными другими методами, акцептором. Коэффициент распределения цинка при жидкостной эпитаксии в открытой системе определяется со значительной погрешностью, связанной с заметной летучестью цинка при температурах эпитаксии. Так, поверхность эпитаксиального слоя может быть обеднена легирующей примесью по сравнению с границей раздела подложка — эпитаксиальный слой, хотя равновесный коэффициент распределения цинка при выращивании кристаллов из раствора-расплава $k \ll 1$. В работе [85] определялся коэффициент распределения цинка при жидкостной эпитаксии в закрытой системе. Для скоростей охлаждения расплава $\sim 60^\circ\text{C}/\text{мин}$ он изменялся от 0,4 при 750°C до 0,2 при 1150°C . Зависимость подвижности от концентрации дырок в эпитаксиальных слоях, легированных цинком, хорошо совпадает с теоретическими данными в интервале концентраций $4 \cdot 10^{17} \dots 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Получение высокоомных (полуизолирующих) эпитаксиальных слоев GaAs по методу жидкостной эпитаксии сложно вследствие того, что коэффициенты распределения большинства глубоких примесей в GaAs (хрома, железа, никеля и др.) резко снижаются с уменьшением температуры выращивания. В работе [83] были получены высокоомные ($\rho = 10^6 \dots 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) эпитаксиальные слои GaAs, леги-

рованные хромом, при температурах процесса 1200 ... 1100°C. Концентрация хрома в растворе находилась в пределах $5 \cdot 10^{20}$... $5 \cdot 10^{21}$ см⁻³.

Одной из основных задач при прецизионном легировании эпитаксиальных слоев GaAs является снижение уровня неконтролируемых примесей. Ввиду сравнительно низких температур, при которых происходит эпитаксия, концентрация глубоких центров в слоях, полученных жидкостной эпитаксией, обычно на порядок ниже, чем в материале, выращенном из расплавов стехиометрического состава. Это объясняется также тем, что для некоторых примесей галлий является геттером. К этим примесям относятся медь и, вероятно, некоторые элементы VIII группы (железо, кобальт, никель). Эти примеси имеют малые коэффициенты распределения ($k_1 < 10^{-2}$) вблизи температуры плавления GaAs и существенно меньшие коэффициенты распределения при температурах жидкостной эпитаксии. К числу неконтролируемо вводимых примесей относится, по-видимому, и кислород, являющийся в данном случае мелким донором [84]. При выращивании эпитаксиальных слоев GaAs в кварцевых контейнерах в расплав попадает кремний. По данным работы [85], при температуре 900°C в расплав может переходить $1 \cdot 10^{17}$ см⁻³ атомов кремния.

При получении легированных слоев GaAs жидкостной эпитаксией в открытой системе, как отмечалось выше, не всегда удается получить контролируемое распределение примеси по толщине эпитаксиального слоя. В некоторой степени эти трудности преодолеваются при использовании метода жидкостной эпитаксии в температурном поле, так как в этом варианте процесс эпитаксии проводится при постоянной температуре с «подпиткой» легирующей примеси из расплава. Хорошие результаты по выращиванию легированных слоев получены также при использовании метода жидкостной эпитаксии в закрытой системе [83].

Структура эпитаксиальных слоев GaAs. При выращивании эпитаксиальных слоев GaAs по методу жидкостной эпитаксии дефекты в пленках могут образовываться как вследствие наследования структуры подложки, так и возникать в процессе роста. Если собственно процессу эпитаксиального роста предшествует хорошее смачивание подложки раствором-расплавом и некоторое подрастворение подложки, то в эпитаксиальном слое не наблюдается наследования дефектов структуры, свойственных исходной подложке. Так, плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях GaAs может быть ниже плотности дислокаций в подложке. Наличие дефектных областей на границе раздела подложка — эпитаксиальный слой может быть источником возникновения дефектов структуры в слое. В работе [86], где эпитаксиальные слои GaAs, легированные цинком, выращивались на подложках GaAs после оптической полировки, было отмечено наличие в пленках дефектов упаковки, плотность которых составляла $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Когда эпитаксиальный слой выращивался на подложках после химической полировки, этот тип дефектов в пленках не обнаруживался.

Процесс жидкостной эпитаксии GaAs на подложках из этого же материала относится, согласно принятой классификации [87], к процессам автоэпитаксии. При этом постоянные решетки подложки и эпитаксиального слоя близки друг к другу. Даже при сильном легировании эпитаксиального слоя, например оловом, увеличивающим период решетки GaAs, различие в параметрах решетки между подложкой и эпитаксиальным слоем не превышает обычно $0,001 \text{ \AA}$. Тем не менее различие в параметрах решетки между эпитаксиальным слоем и подложкой определяет направление изгиба закрепленной в процессе эпитаксии подложки [88]. Подложка изгибается в направлении уменьшения параметра решетки, т. е. пленка растет на выпуклой поверхности подложки в случае, если параметр решетки

ки пленки меньше параметра решетки подложки, и на вогнутой поверхности подложки в противоположном случае. При этом несоответствие параметров решетки пленки и подложки является одним из факторов, ответственных за морфологию поверхностных слоев GaAs. Отмечается [88], что зеркальная поверхность эпитаксиальных слоев получается только при выращивании на вогнутой поверхности подложки.

Фосфид галлия. Работы по жидкостной эпитаксии фосфида галлия получили достаточно большое развитие, однако направление этих работ определяется в основном одной целью — созданием высокоэффективных источников спонтанного излучения на основе $p-n$ -переходов в GaP. Поэтому в большинстве работ по жидкостной эпитаксии фосфида галлия рассматриваются вопросы выращивания $p-n$ -структур с соответствующим для данного типа приборов легированием p - и n -областей.

Растворимость GaP в металлах — галлии (рис. 30), индии, олове, свинце, висмуте — исследовалась [24, 31, 89] в широком диапазоне температур. Практическое применение в основном находит только жидкостная эпитаксия фосфида галлия из растворов-расплавов галлий — фосфор. Незначительная растворимость GaP в галлии при температурах ниже 1000°C и зна-

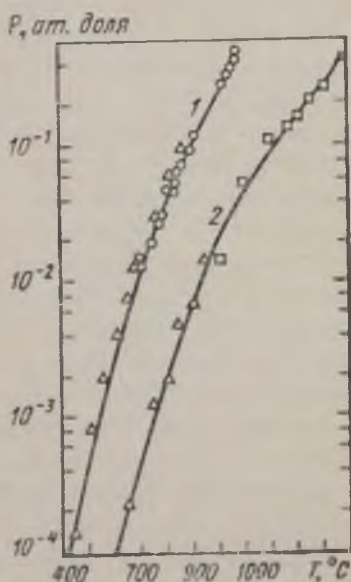


Рис. 30. Растворимость фосфора в индии 1 и галлии 2:

— — — — — расчетные кривые;
 Δ , $\circ$, $\square$ — экспериментальные точки.

чительная летучесть фосфора при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ и выше во многом предопределяют перспективность использования для жидкостной эпитаксии фосфида галлия закрытой системы. При этом жидкостную эпитаксию в закрытой системе можно провести по обоим описанным ранее вариантам аппаратного оформления процесса (см. рис. 28).

Наряду с использованием закрытой системы жидкостная эпитаксия GaP проводится и в открытой системе, причем как с использованием более традиционного горизонтального реактора, так и в вертикальном реакторе [90]. В последнем случае аппаратное оформление аналогично показанному на рис. 25. Практически отсутствуют работы по жидкостной эпитаксии GaP в температурном поле, хотя есть основания считать этот вариант жидкостной эпитаксии перспективным для GaP [91]. Тонкие эпитаксиальные слои GaP могут быть также выращены с использованием рассмотренного ранее варианта быстрого погружения подложки в насыщенный раствор-расплав, температура которого выше температуры подложки, а также по предложенному в работе [92] методу «тонкой капиллярной пленки».

Электрическое поведение примесей в GaP изучено меньше, чем в GaAs, однако, в отличие от GaAs, большинство исследований по легированию GaP выполнено на материале, выращенном из растворов-расплавов галлий — фосфор нестехиометрического состава, обогащенных галлием. Поведение примесей при жидкостной эпитаксии фосфида галлия не должно существенно отличаться от их поведения при выращивании из растворов-расплавов нестехиометрического состава (табл. 5), так как условия выращивания материала (температура процесса, состав шихты, скорость охлаждения) в этих процессах различаются незначительно.

Из акцепторных примесей наибольшее применение для легирования эпитаксиальных слоев GaP находит

Поведение примесей в фосфиде галлия

Элемент	Тип центра	Энергия ионизации, эВ	Коэффициент распределения	Содержание фосфора в расплаве, ат. %
Zn	<i>p</i>	0,064	0,02 0,04 . . . 0,08 0,01 . . . 0,1*	10 10 3
O	<i>n</i>	0,896	0,0055	7
S	<i>n</i>	0,104	1,3	10
Se	<i>n</i>	0,102	0,2 . . . 0,7 6 . . . 7	3 10
Te	<i>n</i>	0,0895	0,4 . . . 0,2* 0,4	3 10
Si	<i>n</i>	0,082	0,087*	3
Ge	<i>p</i>	0,203	0,1 . . . 0,2	3
	<i>n</i>	0,310	0,6	50
	<i>p</i>	0,30	0,001 . . . 0,002*	3
Sn	<i>n</i>	0,058	0,00025*	3
N	Изоэлектронная ловушка	0,008	0,02*	8

* Расчетные данные.

цинк. Как и в случае выращивания эпитаксиальных слоев GaAs, в эпитаксиальных слоях GaP, легированных цинком, отмечается значительное уменьшение концентрации дырок от границы раздела подложка — эпитаксиальный слой к поверхности слоев. В работе [93] эпитаксиальные слои выращивались в интервале температур 1025...770°C при содержании цинка в растворе $3 \cdot 10^{-2}$ ат. %; при этом концентрация дырок менялась от $\sim 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на границе раздела до $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на поверхности слоев. Изотермы растворимости цинка в GaP (в зависимости от кон-

центрации цинка) вдоль изотерм ликвидуса в системе Ga—P—Zn исследованы в широком интервале температур в работе [94].

Из донорных примесей для легирования эпитаксиальных слоев GaP наиболее часто применяется теллур. Фазовая диаграмма Ga—P—Te исследовалась в работе [95]. При выращивании слоев, легированных теллуром, концентрация электронов до $n = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ линейно нарастает с увеличением содержания теллура в расплаве. При больших концентрациях теллура имеет место сублинейное увеличение концентрации электронов в зависимости от содержания теллура в расплаве. Возможно, это связано с образованием выделений или предвыделений второй фазы в виде Ga_2Te_3 [93] в слоях, сильно легированных теллуром. Концентрация теллура и серы в эпитаксиальном GaP увеличивается вдоль направления роста слоев [97], что объясняется температурной зависимостью растворимости этих примесей в GaP.

Поведение примесей IV группы периодической системы в эпитаксиальных слоях GaP исследовано значительно меньше, чем в слоях GaAs. Как и в арсениде галлия, эти примеси (кремний, германий, олово) являются амфотерными, однако эпитаксиальные слои, легированные ими, получают всегда *n*-типа проводимости. По-видимому, меньший тетраэдрический радиус атомов фосфора по сравнению с мышьяком определяет меньшую вероятность замещения примесями IV группы узлов в подрешетке фосфора в GaP по сравнению с замещением узлов мышьяка в GaAs. Поэтому при жидкостной эпитаксии GaP, легированного примесями IV группы, не удастся вырастить *p*—*n*-структуру, как это имеет место при жидкостной эпитаксии GaAs, легированного кремнием. Сообщение о возможности получения GaP *p*-типа проводимости при легировании германием [98] представляется неубедительным, так как полученная при этом концентра-

ция носителей лишь незначительно отличается от концентрации носителей в нелегированном материале.

В связи с тем, что основное направление работ по жидкостной эпитаксии GaP связано с созданием на его основе p — n -переходов для источников спонтанного излучения, при выращивании эпитаксиальных слоев GaP очень часто применяется комплексное легирование. Так, для получения p — n -переходов для источников красного диапазона спектра p -слой легируются обычно цинком и кислородом [96, 99] или цинком, теллуром и кислородом [100]; слой n -типа проводимости часто легируются теллуром и кремнием, серой и кремнием [101], теллуром и селеном [102], теллуром и кислородом [103]. При выращивании p — n -структур для источников зеленого диапазона спектра p -область обычно легируется цинком и азотом. Не рассматривая здесь особенности комплексного легирования слоев GaP, отметим только, что электрическая компенсация, имеющая, например, место при легировании p -слоев цинком, теллуром и кислородом [100] или n -слоев теллуром и кислородом [103], приводит к повышению эффективности источников спонтанного излучения. Легирование GaP кислородом обычно осуществляется добавлением в расплав трехокиси галлия, а легирование азотом — добавлением нитрида галлия или пентанитрида фосфора.

В качестве подложек при жидкостной эпитаксии GaP обычно используются монокристаллические пластины этого материала, полученные различными методами. Лучшие излучательные характеристики GaP, выращенного из растворов-расплавов нестехиометрического состава, по сравнению с GaP, выращенным эпитаксией из газовой фазы или из расплава стехиометрического состава, во многом определяют большое число исследований по жидкостной эпитаксии слоев n -типа на пластинчатых кристаллах p -типа проводимости, легированных цинком и кислородом, выращен-

ных из раствора-расплава нестехиометрического состава.

Развитие техники жидкостной эпитаксии фосфида галлия и лучшие характеристики источников спонтанного излучения на основе $p-n$ -структур, полученных жидкостной эпитаксией, привели к тому, что в последнее время наиболее распространена жидкостная эпитаксия на пластинах GaP, вырезанных из монокристаллических слитков этого материала. В процессе эпитаксии на этих подложках последовательно наращиваются слои p - и n -типа проводимости [100]. Исследования, выполненные рядом авторов [93, 104], показали, что наилучшие, с точки зрения структурного совершенства, эпитаксиальные слои GaP получаются при выращивании на поверхности $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ фосфида галлия.

Температурно-временные режимы процесса жидкостной эпитаксии фосфида галлия предусматривают быстрый нагрев до температуры эпитаксии (обычно $T \approx 1050 \dots 1180^\circ\text{C}$), выдержку при этой температуре для однородного растворения материала источника в галлии, смачивание подложки раствором-расплавом и охлаждение со скоростями $3 \dots 20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Выдержка подложки при температуре эпитаксии приводит к образованию нарушенного слоя на поверхности подложек, поэтому при длительной выдержке раствора-расплава при температуре эпитаксии до его нанесения на подложку используют раствор-расплав, не насыщенный по фосфору. После того как такой раствор-расплав приводится в контакт с подложкой, нарушенный слой подложки подрастворяется.

Метод жидкостной эпитаксии позволяет получить эпитаксиальные слои GaP, более совершенные по структуре, чем кристаллы, полученные другими методами. В частности, плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях обычно бывает ниже, чем в материале подложки.

Одним из путей получения малодислокационных слоев GaP может быть использование температурно-временного режима процесса эпитаксии с прерывающимся ростом [105]. Показано [105], что использование таких режимов охлаждения раствора-расплава позволяет более чем в 6 раз снизить плотность дислокаций в слое по сравнению с плотностью дислокаций на границе раздела подложка — эпитаксиальный слой, благодаря более равновесным условиям на фронте кристаллизации по сравнению с режимами непрерывного роста.

Наряду с дислокационными ямками травления, выявляемыми в эпитаксиальных слоях GaP, в них всегда есть и более мелкие ямки недислокационной природы. Показано [106], что плотность этих ямок сравнима с их плотностью в слитковом материале. Возможно, что именно этот вид дефектов в первую очередь обуславливает возникновение центров безызлучательной рекомбинации в GaP.

Рассмотренные выше различные варианты процесса жидкостной эпитаксии GaAs и GaP предусматривали выращивание слоев на подложках этих же материалов. Развитие весьма перспективного в полупроводниковой электронике направления, связанного с созданием приборов на основе гетеропереходов, привлекло внимание к процессу гетероэпитаксии полупроводниковых материалов и, в частности, к жидкостной гетероэпитаксии. Более подробное рассмотрение вопросов, связанных с выращиванием гетеропереходов данным методом, будет проведено в гл. 4. Здесь мы отметим, что основным моментом, определяющим возможность получения структурно совершенного гетероэпитаксиального слоя, является близость параметров решетки материалов подложки и эпитаксиального слоя при одинаковом типе структуры кристаллических решеток.

Для рассматриваемого процесса получения эпитаксиальных слоев GaP представляет интерес жидкостная гетероэпитаксия GaP на кремнии [107]. Эпитаксиальные слои GaP выращивались в открытой системе на подложках кремния, ориентированных в плоскости (111) или (100). Аппаратурное оформление процесса аналогично показанному на рис. 27. В качестве металла-растворителя были выбраны свинец и олово. Отмечается [107], что использование галлия в качестве растворителя нежелательно ввиду очень высокой растворимости кремния в галлии. Металл-растворитель насыщался последовательно по фосфиду галлия и кремнию; эпитаксия проводилась в режиме принудительного охлаждения раствора-расплава в интервале температур 950...800 °C (при использовании в качестве металла-растворителя свинца) и 945...650 °C (при кристаллизации из олова).

Антимонид галлия. Применение метода жидкостной эпитаксии для выращивания эпитаксиальных слоев GaSb особенно перспективно для получения слоев *n*-типа проводимости. Связано это с очень малой скоростью диффузии основных донорных примесей (селен, теллур, сера) в этом материале при температурах ниже точки плавления соединения (712 °C), а также с тем фактом, что при диффузии этих примесей на поверхности подложки возможно образование стекловидных химических соединений. Поэтому жидкостная эпитаксия является, по-видимому, одним из лучших методов получения высококачественных слоев GaSb *n*-типа проводимости.

Такие слои обычно выращивают из раствора-расплава галлий — сурьма — примесь VI группы. В работе [5] слои *n*-типа были выращены методом жидкостной эпитаксии в открытой системе из раствора состава 95 ат. % Ga, 4,5 мол. % GaSb и 0,5 ат. % Te на подложках GaSb, ориентированных в плоскости (111). Расплав выдерживался при температуре 547 °C (тем-

температура ликвидуса для указанного состава раствора — 544°C) (рис. 31)) и при этой температуре заливался на подложку. Расплав охлаждали на 15°C с выдержками температуры через каждые $3 \dots 5^{\circ}\text{C}$.

При выращивании слоев GaSb p -типа проводимости наряду с легированием раствора-расплава галлий — сурьма традиционными для соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ акцепторными примесями (цинк, кадмий), можно применять в качестве металла-растворителя — олово (акцептор в антимониде галлия). В работе [108] слои GaSb p -типа были выращены из расплава, содержащего 30 мол. % GaSb и 70 ат. % Sn (температура ликвидуса сплава — 485°C , температура солидуса — 460°C). В работе [109] изучалась взаимосвязь морфологии поверхности эпитаксиальных слоев GaSb в зависимости от режимов проведения процесса. Слои GaSb выращивались из растворов GaSb в галлии и олове в температурном интервале $640 \dots 400^{\circ}\text{C}$. Процесс проводился как в температурном поле, так и при охлаждении раствора-расплава. При выращивании в интервале температур от 640 до 520°C морфология поверхности слоев характеризовалась в основном усеченными пирамидами с хорошо развитыми наиболее плотно упакованными низкоиндексными гранями (гранями октаэдра). При работе в области температур ниже 520°C наблюдались заостренные, резко выраженные пирамиды и фигуры роста, грани которых развиты в направлениях, близких к $\langle 211 \rangle$. Эпитаксия проводилась на подложках GaSb, ориентированных в плоскости (111), причем не было отмечено

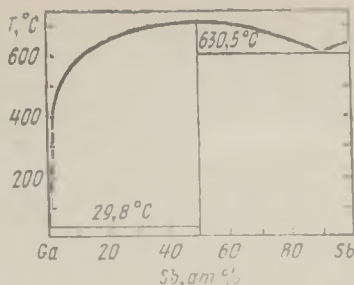


Рис. 31. Диаграмма состояния галлий — сурьма.

влияние эффекта полярности плоскостей (111) и типа растворителя на морфологию поверхности эпитаксиальных слоев.

Соединения $A^{III}B^V$ на основе индия

Метод жидкостной эпитаксии в настоящее время успешно реализован для выращивания всех соединений $A^{III}B^V$ на основе индия (за исключением InN) (см. табл. 6). Применение этого метода для выращи-

Таблица 6

Свойства полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ на основе индия

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	Структура	Параметр решетки, Å	Показатель преломления	Ширина запрещенной зоны при 300 К, эВ
InN	1200	Вюртцит	$a=3,533$ $c=5,693$	2,9	2,4
InP	1070	Сфалерит	5,86875	3,0	1,35
$InAs$	942	.	6,0584	3,2	0,36
$InSb$	536	.	6,47877	4,1	0,167

вания эпитаксиальных слоев InN представляется проблематичным, так как в литературе отсутствуют данные о какой-либо заметной его растворимости в металлах. Возможно, развитие технологии GaN , перспективы которого для полупроводниковой электроники очень велики, окажет определенное влияние и на развитие исследований по получению нитридов других соединений $A^{III}B^V$, в том числе и InN .

Выбор металла-растворителя для выращивания соединений индия по методу жидкостной эпитаксии более ограничен, чем для соединений галлия, и, по-ви-

димо, подходящим растворителем является только индий. Использование в качестве металла-растворителя галлия или сплава галлия с индием невозможно из-за большого коэффициента распределения соответствующих соединений на основе галлия, в результате чего в процессе кристаллизации будут расти соединения на основе галлия. Использование в качестве металла-растворителя олова приводит к образованию компенсированных слоев этих материалов в связи с амфотерным поведением олова в рассматриваемых соединениях. В литературе отсутствуют какие-либо сведения о растворимости соединений на основе индия в других металлах-растворителях (свинец, висмут и т. д.).

Фосфид индия. Эпитаксиальные слои InP n - и p -типа проводимости были выращены [110] методом жидкостной эпитаксии в открытой системе на подложках InP , ориентированных в плоскостях (100), (110), (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Лучшие результаты были получены при выращивании на подложках, ориентированных в плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Использовались подложки как нелегированные, так и легированные оловом. Эпитаксия проводилась из раствора-расплава, содержащего 20 г индия и 10...100 мг олова, и насыщенного по фосфиду индия ($\text{InP}/\text{In}=0,034$) для температуры эпитаксии 750°C (рис. 30). Подложка перед погружением в расплав лишь незначительное время находилась при температуре насыщения расплава, после чего погружалась в расплав, температура которого увеличивалась до 754°C для некоторого (~ 10 мкм) подрастворения подложки. Слои InP n -типа проводимости были выращены толщиной 15...50 мкм при охлаждении раствора-расплава со скоростью $0,22^\circ\text{C}/\text{мин}$. Слои InP p -типа проводимости выращивались как из этого же расплава путем перекомпенсации олова цинком, так и из раствора-расплава $\text{In}-\text{InP}-\text{Zn}$ ($\text{Zn}/\text{In}\approx 1\cdot 10^{-4}$). Концентрация электронов в пленках n -ти-

па, полученных при отношении Sn/In в растворе $5,6 \cdot 10^{-4}$, была равна $8,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а подвижность электронов $1567 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, т. е. слои были сильно компенсированы. Концентрация дырок в слоях p -типа, полученных перекомпенсацией олова цинком, находилась на уровне $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при отношении Zn/In в растворе $12,9 \cdot 10^{-4}$.

Коэффициенты распределения германия, олова и теллура в фосфиде индия, выращенном по методу жидкостной эпитаксии в интервале температур $650 \dots 600^\circ\text{C}$, найдены равными соответственно 0,011, 0,0022 и 0,4 [111]. Слой InP выращивались жидкостной эпитаксией в открытой системе на подложках полупроводникового InP , легированного хромом. Подложки были сорентированы в плоскости (111). Отмечается линейная зависимость концентрации электронов в эпитаксиальных слоях от содержания германия, олова и теллура в расплаве вплоть до концентраций носителей $n = (1 \dots 1,5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Арсенид индия. В работе [112] приведены данные по выращиванию эпитаксиальных слоев InAs на подложках InAs , ориентированных в плоскостях (100), (111) и (110). Диаграмма состояния In—As

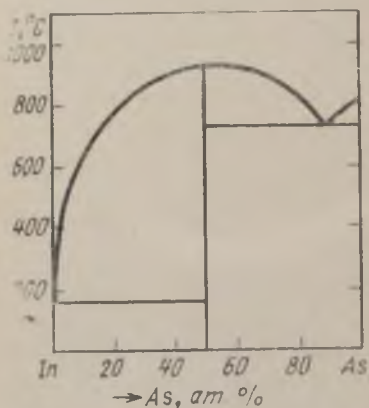


Рис. 32. Диаграмма состояния индий—мышьяк.

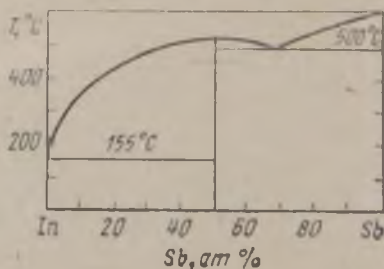


Рис. 33. Диаграмма состояния индий—сурьма.

изображена на рис. 32. Процесс проводился в открытой системе в потоке водорода. Выращивание осуществлялось при температуре 470°C из раствора-расплава индий — арсенид индия (3 вес. %) — легирующая примесь. После помещения расплава на подложку температура его поднималась на $5 \dots 10^{\circ}\text{C}$ для подрастворения подложки. Расплав охлаждали со скоростью $4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и при температуре 300°C удаляли с поверхности пластины. Отмечается хорошее смачивание расплавом подложек, ориентированных в плоскостях (100) и (111) и плохое смачивание поверхности подложек, ориентированных в (110).

Эпитаксиальные слои InAs можно выращивать и на подложках других материалов, как это ранее рассматривалось для эпитаксии GaP . В работе [113] эпитаксиальные слои InAs выращивались на подложках теллурида цинка ($a=5,087 \text{ \AA}$) из раствора-расплава на основе индия, содержащего 2 мол. % InAs и 1,5 ат. % Te . Кристаллизация осуществлялась в интервале температур $480 \dots 300^{\circ}\text{C}$ со скоростью охлаждения $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Эпитаксиальные слои толщиной 20 мкм содержали обычно переходную область твердых растворов $\text{ZnTe}-\text{InAs}$ толщиной $\sim 5 \text{ мкм}$.

Антимонид индия. Низкая температура плавления InSb и заметная его растворимость в индии при низких температурах (рис. 33) позволяют выращивать эпитаксиальные слои этого материала при температурах 300°C и ниже. Низкая температура эпитаксии дает возможность использовать в качестве защитной среды при проведении процесса органические вещества с подходящей температурой плавления (глицерин, стеариновая кислота и т. д.).

Слои InSb n -типа, легированные теллуром до концентраций электронов $n=8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, были выращены [114] по методу жидкостной эпитаксии в открытой системе. Процесс проводился в контейнере из нитрида бора, который нагревался с помощью графитовых

нагревателей. Расплав для выращивания при температуре эпитаксии 300°C содержал 4 г In, 0,6 г InSb и 4 мг Te. Расплав и подложка находились под расплавленной стеариновой кислотой. Подложка смачивалась расплавом при 300°C , а обратно лодочка поворачивалась для удаления расплава при $200 \dots 250^{\circ}\text{C}$. Стеариновую кислоту ($T_{\text{пл}} = 70^{\circ}\text{C}$) удаляли при $T = 150 \dots 200^{\circ}\text{C}$ (до ее затвердевания).

В работе [115] слои n -InSb также выращивались из раствора InSb в индии в среде жидкой стеариновой кислоты. Источником легирования n -слоя служил легированный до $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ кристалл InSb. Слои выращивали при температурах $290 \dots 250^{\circ}\text{C}$ при скоростях охлаждения раствора-расплава $1 \dots 10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Подложками служили пластины InSb p -типа проводимости ($p = (1 \dots 4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), ориентированные в плоскости (111).

По аналогии с InAs, эпитаксиальные слои InSb также могут быть выращены на подложках соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$. Наиболее подходящим материалом для подложек является теллурид кадмия (параметр решетки — $6,477 \text{ \AA}$). Эпитаксиальные слои InSb на подложках CdTe выращивались по методу жидкостной эпитаксии в потоке смеси газов: аргон (80%) + водород (20%) [116]. Выращивание проводилось из раствора сурьмы (5%) в индии при температуре 230°C . Низкая температура эпитаксии и использование температурно-временного режима процесса с заметным переохлаждением позволили избежать подрастворения подложки, и граница между эпитаксиальным слоем и подложкой не содержала переходного слоя твердых растворов InSb—CdTe. Отмечается, что лучшее качество эпитаксиальных слоев получается при вертикальном расположении подложки в растворе-расплаве при эпитаксии на (111) поверхностях подложек теллурида кадмия.

Соединения $Al^{III}B^V$ на основе алюминия

Соединения типа $Al^{III}B^V$ на основе алюминия (табл. 7) находят пока малое применение в полупроводниковой электронике. По-видимому, наибольший объем исследований выполнен по выращиванию AlN . Однако эти исследования стимулировались в основном не свойствами нитрида алюминия как полупроводника, а его свойствами как контейнерного материала.

Таблица 7

Свойства соединений $Al^{III}B^V$ на основе алюминия

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	Структура	Параметр решетки, Å	Показатель преломления	Ширина запрещенной зоны, 300 К, эВ
AlN	2200	Вюртцит	$a=3,204$ $c=4,965$	— —	3,8
AlP	2200	Сфалерит	5,451	—	2,45
$AlAs$	1770		5,6675	—	2,16
$AlSb$	1060		6,1355	3,3	1,6

Трудности получения монокристаллов соединений $Al^{III}B^V$ на основе алюминия объяснялись, наряду с технологическими факторами (высокие точки плавления, диссоциация соединений задолго до температур плавления и т. д.), неустойчивостью полученных соединений в обычной атмосфере, т. е. их коррозионной неустойчивостью. В настоящее время ясно, что достижение более глубокой очистки соединений на основе алюминия в процессе их получения резко повышает коррозионную стойкость последних.

С другой стороны, не совсем ясна перспектива использования соединений на основе алюминия в полупроводниковой электронике, так как их основные электрофизические параметры незначительно отличаются от параметров соответствующих соединений на основе галлия, которые значительно более технологичны. В то же время уже сейчас очевидны большие перспективы для полупроводниковой техники твердых растворов между полупроводниковыми соединениями на основе алюминия, галлия и индия. Вопросы выращивания этих твердых растворов нами будут рассмотрены ниже, а здесь отметим только, что для получения эпитаксиальных слоев твердых растворов между этими

соединениями задача получения эпитаксиальных слоев соединений на основе алюминия представляет определенную важность. Основные особенности жидкостной эпитаксии соединений на основе алюминия заключаются в следующем:

1. В качестве металла-растворителя наиболее целесообразно использовать алюминий (рис. 34), избыточное количество кото-

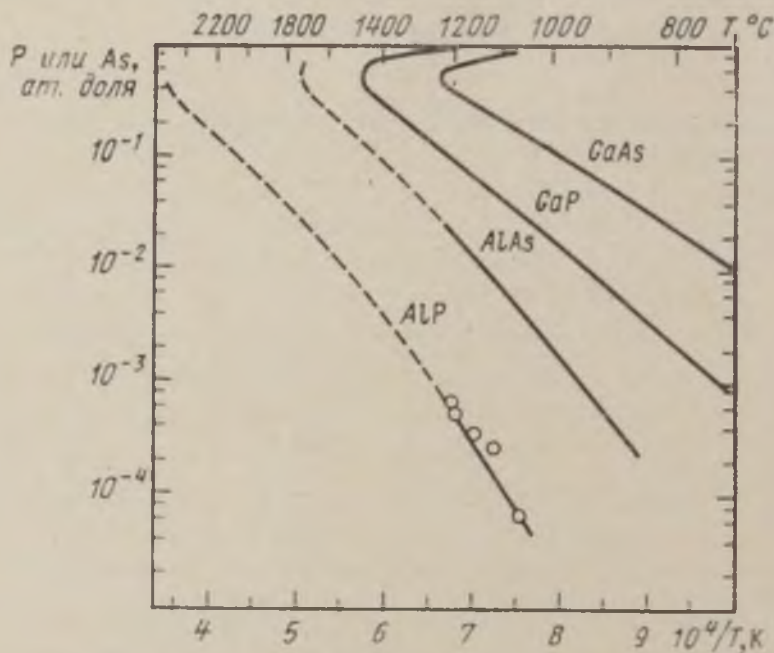


Рис. 34. Растворимость фосфора и мышьяка в галлии и алюминии [154].

рого, однако, трудно отделить от выросшего эпитаксиального слоя. Эта трудность может быть преодолена растворением алюминия в более легкоплавких металлах, например в галлии, или в органических растворителях.

2. Отсутствуют подложки соответствующих соединений на основе алюминия. В связи с этим возможна только жидкостная гетероэпитаксия соединений на основе алюминия на подложках других материалов. Эта задача облегчается близостью параметров решетки и других характеристик, важных для гетероэпитаксии, между соответствующими соединениями алюминия и галлия. Наряду с соединениями $A^{III}B^V$ на основе галлия подложками в данном процессе могут служить и некоторые соединения типа $A^{II}B^{VI}$, например селенид цинка.

3. Использование алюминия в качестве металла-растворителя предъявляет определенные требования к материалу контейнера, в котором производится эпитаксия, так как алюминий взаимодействует с некоторыми контейнерными материалами, например с кварцем. Поэтому при жидкостной эпитаксии соединений на основе алюминия рекомендуется применять контейнеры из графита или алунда.

Из практических реализаций жидкостной эпитаксии соединений на основе алюминия можно отметить получение эпитаксиальных слоев практически чистого арсенида алюминия (97 мол. % AlAs) при жидкостной эпитаксии из растворов алюминий — мышьяк на подложках GaAs [117]. Процесс проводился при температуре эпитаксии 900 °С в графитовом контейнере, в атмосфере водорода. Полученное путем экстраполяции значение периода решетки AlAs (см. табл. 7) оказалось выше, чем значения, приводимые ранее в литературе.

Германий и кремний

В первом сообщении [5] о применении метода жидкостной эпитаксии для выращивания полупроводниковых материалов в качестве объектов исследования были выбраны германий и арсенид галлия. Однако, если для GaAs (и многих других полупроводниковых соединений и твердых растворов на их основе) эти работы получили заметное развитие, то для выращивания эпитаксиальных слоев германия, а также кремния (табл. 8) метод жидкостной эпитаксии заметного развития пока не получил. В то же время для изучения

Таблица 8

Свойства германия и кремния

Элемент	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Структура	Параметр решетки, Å	Показатель преломления	Ширина запрещенной зоны при 300 К, эВ
Германий	937	Алмаз	5,658	4,06	0,66
Кремний	1423	.	5,431	3,44	1,11

процесса жидкостной эпитаксии германий представляет несомненный интерес как модельный материал, и большинство работ по зарождению и дефектам роста при жидкостной эпитаксии поставлено на германий.

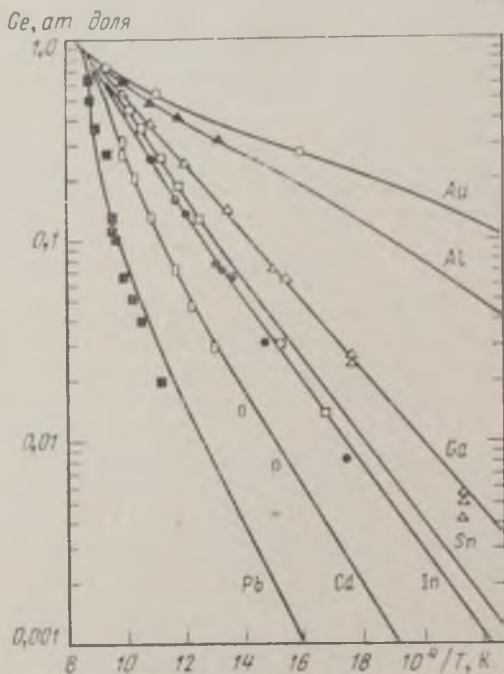


Рис. 35. Растворимость германия в металлах [14].

— расчетные кривые; экспериментальные точки — по данным [30].

Германий. В качестве металла-растворителя при жидкостной эпитаксии германия применяют свинец, олово, индий, висмут, галлий и некоторые сплавы этих металлов (рис. 35). По данным работы [118], наиболее совершенные по кристаллической структуре слон получают при использовании в качестве ме-

талла-растворителя свинца. В качестве растворителя в этой же работе использовался также сплав Pb—Sn (35...52% Pb), который насыщался по германию (~18%). Выращивание осуществлялось на подложках германия, ориентированных в плоскости (111).

В качестве металла-растворителя при жидкостной эпитаксии германия использовались также олово [119], индий, висмут [119, 120], эвтектический сплав индия и галлия [119], таллий [121].

Показано [119], что при использовании в качестве металлов-растворителей индия, олова и висмута скорость роста слоев увеличивалась по ряду висмут — олово — индий (кристаллизация осуществлялась в интервале температур 600...400°C при охлаждении растворов-расплавов со скоростью 8°C/мин). При этом отмечалось, что скорость роста слоев германия из раствора в олове, легированном галлием, больше, чем из олова, легированного мышьяком. Представляет интерес использование в качестве растворителя сплава индия и галлия эвтектического состава (1:3) с температурой плавления 17°C, что позволяет снизить температуру проведения процесса до ~300°C. В качестве защитной среды при эпитаксии из раствора-расплава германия в этом сплаве использовался глицерин, что позволяло визуально наблюдать за процессом.

Следует отметить, что при жидкостной эпитаксии германия и кремния кристаллизация осуществляется из металлов-растворителей, являющихся электрически активными в этих материалах. В этом состоит основной недостаток применения метода жидкостной эпитаксии для германия и кремния. В отличие от жидкостной эпитаксии полупроводниковых соединений, которая может быть проведена из электрически нейтрального для данного соединения металла-растворителя, и, следовательно, позволяет получать как не легированные, так и прецизионно легированные эпи-

таксинальные слои, жидкостная эпитаксия германия и кремния обычно приводит к получению сильнолегированных эпитаксиальных слоев.

Изучению совершенства эпитаксиальных слоев германия, полученных методом жидкостной эпитаксии, посвящено много исследований [119, 120, 122—124], однако использование в этих работах различных типов растворителей и проведение процесса эпитаксии в заметно отличающихся экспериментальных условиях затрудняет формулирование общих выводов о характере роста слоев.

В работе [122] изучались дефекты в эпитаксиальных слоях германия, выращенных из раствора-расплава германия в сплаве Pb—Sn. Слои выращивались на подложках германия и GaAs. В тонких эпитаксиальных слоях германия наблюдались макроскопические двойники, причем в наибольшей степени это было характерно для слоев германия, выращенных из раствора эвтектического состава. Двойникование в исследованных слоях объясняется влиянием дефектов упаковки, образующихся на границе раздела подложка — эпитаксиальный слой.

Изучение морфологии эпитаксиальных слоев германия, выращенных на подложках германия из растворов германия в висмуте, индии и сплавах Bi—Sn и In—Ga [120], позволило сделать вывод о том, что зарождение эпитаксиального слоя происходит на дефектах упаковки.

Теоретическое рассмотрение особенностей выращивания пленок из раствора-расплава на примере кристаллизации слоев германия из раствора-расплава Ge—(Au + 1% Sb) проведено в работе [124]. Выращивание проводили в интервале температур 930...600 °C; о характере роста судили по фигурам роста после удаления расплава. Отмечено, что рост слоев происходит в результате послойного нарастания макроступеней, высота которых определяется скоростью

роста и кривизной фронта кристаллизации. Рост пленок из-за послойного нарастания макроступеней может привести к возникновению целого ряда неоднородностей в пленках. Так, например, движущиеся макроступени могут обойти область с повышенной концентрацией примеси и при своем движении «захлопнуть» эту область, образуя включения второй фазы в закристаллизовавшемся слое.

Как и в случае выращивания эпитаксиальных слоев соединений типа $A^{III}B^V$, эпитаксию германия из жидкой фазы можно осуществить не только на подложках этого же материала, но и на подложках других материалов с близкими типами кристаллической решетки и близкими значениями параметров решетки. Большое распространение получила, в частности, эпитаксия германия на GaAs [107, 122, 125]. На практической реализации таких гетеропереходов мы остановимся в гл. 4, здесь отметим только, что при эпитаксиальном выращивании германия на GaAs обычно образуется переходная область Ge—GaAs, размер которой может быть сведен к минимуму снижением температуры эпитаксии до 300...400°C.

Заслуживает внимания жидкостная гетероэпитаксия германия на GaAs из растворов-расплавов Ga—As—Ge эвтектического состава [107], которая также позволяет выращивать эпитаксиальные слои германия на GaAs без переходной области. По-видимому, не составит значительной трудности и жидкостная эпитаксия германия на селениде цинка.

Кремний. Жидкостная эпитаксия кремния применялась [119] в основном для получения сильнолегированных слоев материала с использованием в качестве металла-растворителя олова (рис. 36). Были выращены монокристаллические слои Si с концентрацией носителей $\sim 10^{20}$ см⁻³ и подвижностью носителей при 300 К примерно ~ 50 см²/В·с. Процесс проводился в открытой системе в среде водорода.

В работе [121] выращивание эпитаксиальных слоев проводилось из растворов-расплавов In—Si при температуре 900...800 °С. Слои выращивались как по методу жидкостной эпитаксии в температурном поле,

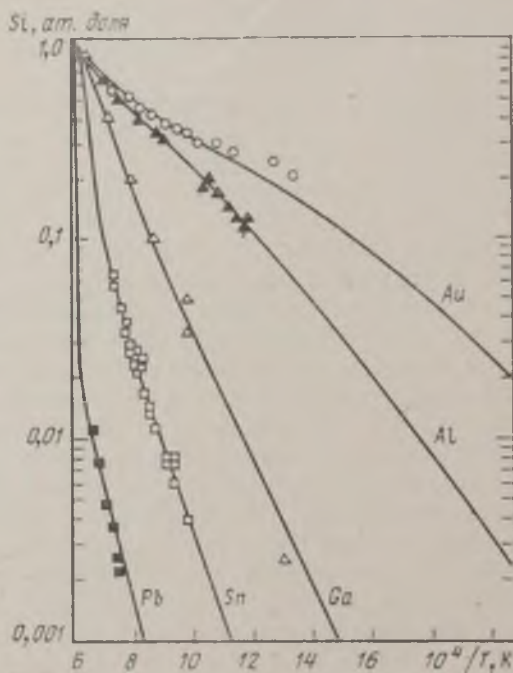


Рис. 36. Растворимость кремния в металлах [14]:

— расчетные кривые; экспериментальные точки — по данным [30].

так и в режиме охлаждения раствора-расплава со скоростями охлаждения от 600 до 200 °С/ч. При жидкостной эпитаксии в температурном поле были получены слои Si с ровной поверхностью; толщина слоев составляла 30 мкм при выращивании в течение 5 ч.

При эпитаксии с использованием указанных выше режимов охлаждения полученные эпитаксиальные слои обычно имели на поверхности резко выраженные впадины и выступы. Концентрация носителей в эпитаксиальных слоях кремния находилась на уровне $10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрация индия, по данным масс-спектрометрических измерений, находилась на том же уровне в пленках, выращенных жидкостной эпитаксией в температурном поле, и была значительно большей ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в пленках, полученных при охлаждении раствора-расплава, что, вероятно, свидетельствует об образовании включений индия в слоях, полученных принудительным охлаждением раствора.

В работе [126] изучалось влияние компонентов раствора-расплава на морфологию фронта кристаллизации, который выявляется сравнением избыточной фазы. Эпитаксиальные слои кремния выращивались из растворов, лежащих на разрезах $\text{Si}-(\text{Au} + 1\% \text{ Sb})$; $\text{Si}-\text{Au}$; $\text{Si}-(\text{Au} + 1\% \text{ Ga})$; $\text{Si}-(\text{Au} + 1\% \text{ Bi})$. Как и в случае выращивания эпитаксиальных слоев германия [124], эпитаксиальные слои формировались развитием макроступеней роста, что является характерным для роста кристаллов из сильнолегированных расплавов. Эпитаксиальные слои выращивались в вакууме ($p = 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$), температура начала процесса лежала в интервале $500 \dots 800^\circ\text{C}$. Отмечено, что сурьма и висмут уменьшают высоту макроступеней и стабилизируют фронт кристаллизации, а галлий увеличивает высоту макроступеней.

По аналогии с жидкостной гетероэпитаксией фосфида галлия на кремнии может быть проведена и жидкостная гетероэпитаксия кремния на фосфиде галлия. В работе [127] эпитаксиальные слои кремния были выращены на подложках GaP, ориентированных в плоскостях (111) и (100). Процесс проводился в открытой системе в интервале температур $550 \dots 200^\circ\text{C}$

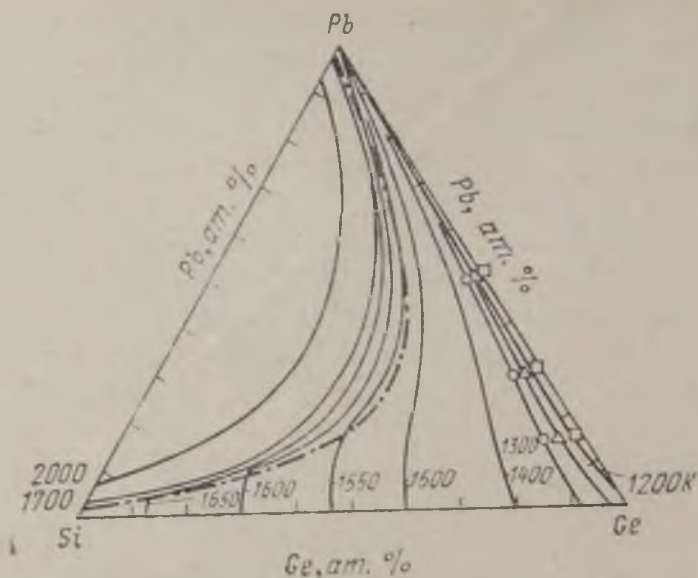


Рис. 37. Изотермы ликвидуса в системе кремний—германий—свинец [14]:

— расчетные кривые; O, Δ, □ — экспериментальные точки для 1300, 1250, 1200 К соответственно; — · — тройная монотектическая линия.

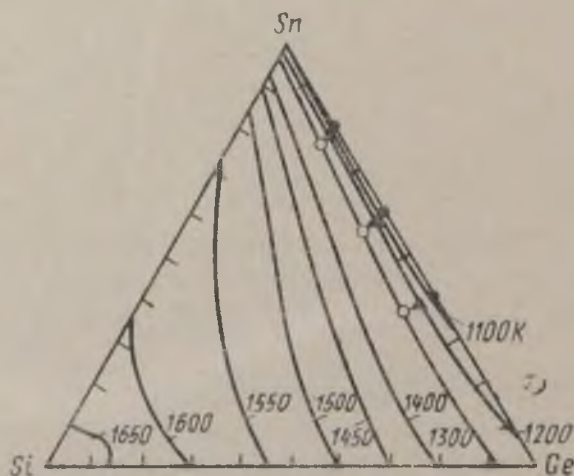


Рис. 38. Изотермы ликвидуса в системе кремний—германий—олово [14]:

— расчетные кривые; O, ▲, ● — экспериментальные точки для 1300, 1200 и 1100 К соответственно.

со скоростью охлаждения раствора-расплава на основе галлия менее $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Получение эпитаксиальных слоев кремния и германия методом жидкостной эпитаксии должно стимулировать исследования по жидкостной эпитаксии твердых растворов в системе германий—кремний. Теоретическим обоснованием таких исследований может служить построение диаграмм состояния германий—кремний—металл. В работе [14] рассчитанные данные по растворимости в системах Ge—Si—Pb (рис. 37) и Ge—Si—Sn (рис. 38) были использованы для эпитаксии твердых растворов в системе германий—кремний на подложках кремния.

Соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$

Рассмотрим вопросы жидкостной эпитаксии некоторых полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. На эту тему в литературе имеется весьма ограниченное число работ, хотя, на наш взгляд, применение этого метода может значительно расширить диапазон практического применения этих материалов в полупроводниковой электронике. В табл. 9 приводятся свойства соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ со структурой сфалерита. Там же приведены свойства теллуридов свинца и олова, которые относятся к другому классу соединений ($\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$).

Выбор металла-растворителя не представляет большой сложности для указанных в табл. 9 соединений. Прежде всего, им может быть металл II группы периодической системы, входящий в данное соединение (соответственно свинец и олово для теллуридов свинца и олова). Однако, учитывая заметную летучесть металлов II группы (особенно цинка и кадмия) при температурах жидкостной эпитаксии, в качестве металлов-растворителей для выращивания ряда соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ целесообразно использовать та-

Свойства полупроводниковых соединений типа A^{II} B^{VI}

Соединение	$T_{пл}$ °C	Структура	Параметр решетки, Å	Показатель преломления	Ширина за- прещенной зо- ны при 300 К, эВ
ZnS	1020	Сфалерит	5,43	2,368	3,64
ZnSe	1515		5,6687	2,89	2,67
ZnTe	1239		6,087	3,56	2,15
CdTe	1045		6,477	2,5	1,51
HgTe	670		6,429	—	0,08
HgS	1750	"	5,84	2,85	—
HgSe	790		6,074	—	0,12
PbTe	918	NaCl	6,45	5,35	0,32
SnTe	790	NaCl	6,30	—	0,18

кие металлы, как галлий, индий, олово, висмут и т. д. Так, исследования по растворимости селенида и теллурида цинка в галлии и индии [128], сернистого цинка в галлии [129] и т. д. показали заметную растворимость этих полупроводников в металлах уже при температурах 800...900 °C (рис. 39, 40).

Сообщалось о выращивании по методу жидкостной эпитаксии монокристаллических слоев ZnSe, ZnS [130], ZnTe [130, 131] на подложках из этих же материалов. Процесс проводился в замкнутом объеме, в ампуле, вертикально расположенной в печи. Расплав и графитовый тигель с подложкой находились в разных частях ампулы. При достижении требуемой температуры ампула переворачивалась и расплав приводился в контакт с подложкой. В качестве растворителей использовались In, Ga, Bi, Sn, Pb [131], олово с цинком или чистый цинк [130].

Эпитаксиальные слои ZnTe были выращены также на подложках ZnSe с использованием в качестве металла-растворителя висмута [132]. Процесс прово-

дился в открытой системе в контейнере, аналогичном показанному на рис. 23. Исходная навеска содержала 40 г Bi и 2 г ZnTe . Эпитаксия проводилась в интервале температур $800 \dots 600^\circ\text{C}$ со скоростями охлаждения $0,5 \dots 2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Лучшие результаты были получены при выращивании эпитаксиальных слоев на подложках ZnSe , ориентированных в плоскости

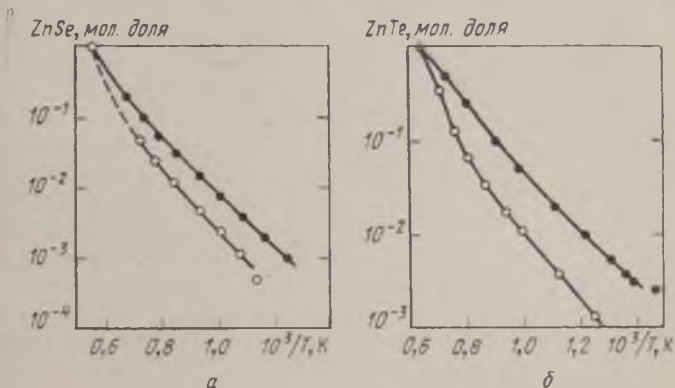


Рис. 39. Растворимость селенида цинка (а) и теллурида цинка (б) в галлии (O) и индии (●) [128].

(111), при скоростях охлаждения раствора-расплава $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Введение различных примесей в металл-растворитель не позволяет получить низкоомные эпитаксиальные слои p - или n -типа проводимости. По-видимому, причиной этого является эффект самокомпенсации дефектов решетки полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [133]. Получение низкоомных слоев ряда соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ n -типа проводимости, например селенида цинка, возможно при низкотемпературном отжиге этого соединения в жидком цинке [134]. Поэтому большой интерес вызывает гетероэпитаксия соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ на подложках других материалов. Анализируя величины параметров решет-

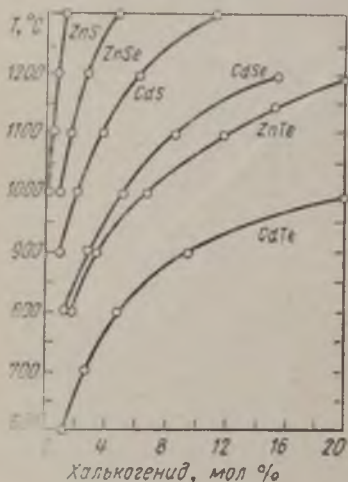
ки и другие свойства соединений $A^{II}B^{VI}$ и ранее рассмотренные нами материалы, можно рекомендовать гетероэпитаксию ZnS на GaP или Si, ZnSe на GaAs или Ge, ZnTe и HgSe на InAs, CdTe и HgTe на InSb

и т. д.

Многие из перечисленных гетеропереходов были получены методом газотранспортных реакций, но, очевидно, их можно получить методом жидкостной эпитаксии. Так, слои ZnTe были выращены жидкостной эпитаксией из растворов In+3 ат. % ZnTe на подложках InAs [113]. Эпитаксия проводилась в интервале температур 550 ... 480 °C со скоростью охлаждения раствора 2 °C/мин.

Методом жидкостной эпитаксии были также получены эпитаксиальные слои теллуридов свинца и

Рис. 40. Растворимость соединений $A^{II}B^{VI}$ в висмуте [136].



олова [135]. Кристаллизация PbTe осуществлялась из растворов Pb—Te, содержащих от 0,01 до 0,2 ат. долей теллура, на подложках теллурида свинца, ориентированных в плоскостях (111) и (100). Были получены эпитаксиальные слои толщиной 50 ... 300 мкм с концентрацией электронов $3 \cdot 10^{17} \dots 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью электронов соответственно 30 000 ... 100 000 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Лучшие результаты были получены при выращивании эпитаксиальных слоев на подложках PbTe, ориентированных в плоскости (100).

Оценивая перспективы применения жидкостной эпитаксии в технологии полупроводниковых соедине-

ний, можно предположить, что произойдет заметное расширение круга материалов, которые могут быть получены этим методом. В первую очередь, это относится к полупроводниковым соединениям типа $A^{III}B^{VI}$, например к соединениям кадмия и ртути, заметная растворимость которых в металлах показана в ряде работ [136, 137]. Интерес, проявляемый исследователями к новому классу полупроводниковых материалов — тройным алмазоподобным соединениям [138], несомненно, приведет и к исследованиям возможности получения этих материалов методом жидкостной эпитаксии [139]. И, наконец, развитие нового направления в полупроводниковом приборостроении, связанного с использованием гетеропереходов, будет стимулировать исследования по жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых материалов.

Однако, на наш взгляд, наиболее перспективным является применение жидкостной эпитаксии для получения слоев твердых растворов полупроводниковых соединений и многослойных гетероструктур на основе этих твердых растворов.

Твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$

Твердые растворы полупроводниковых соединений позволяют существенно расширить по сравнению с элементарными полупроводниками и полупроводниковыми соединениями набор электрофизических параметров, необходимых для реализации в конкретных полупроводниковых приборах. На рис. 41 показаны значения ширины запрещенной зоны и параметров решетки полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$.

Если, обсуждая вопросы жидкостной эпитаксии элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений, в основном можно говорить о тех или иных преимуществах данной технологии перед мето-

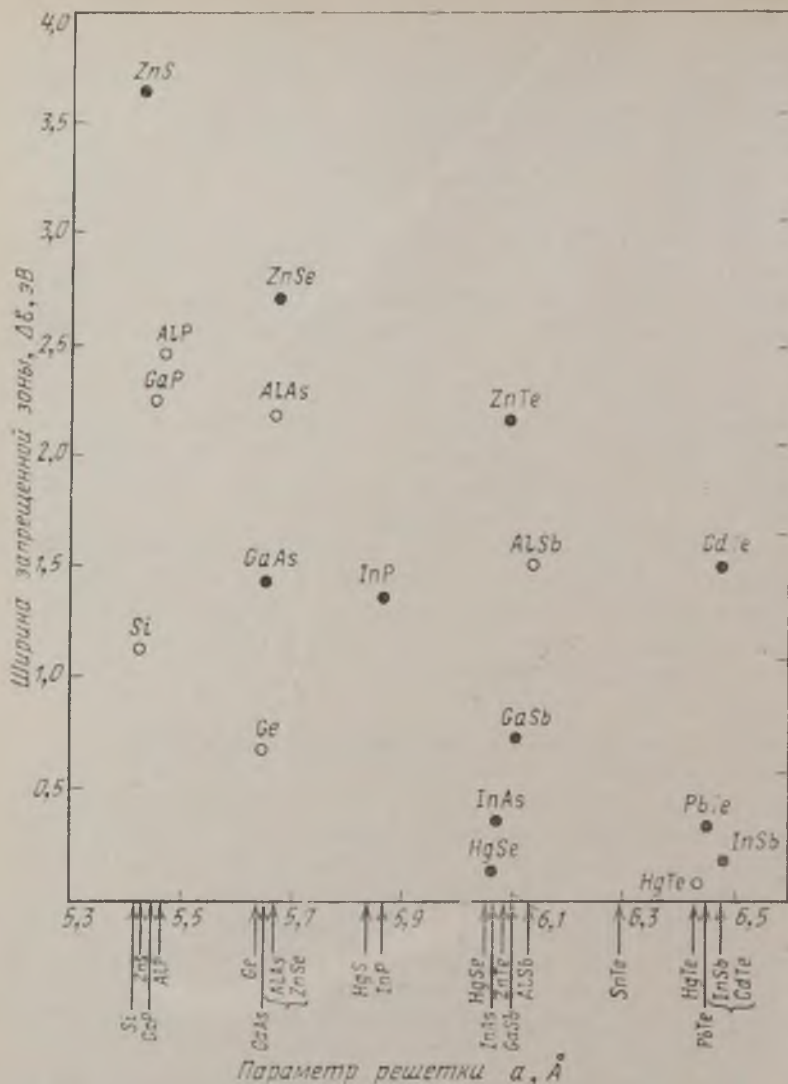


Рис. 41. Ширина запрещенной зоны и параметры решетки ряда полупроводниковых соединений:

● — прямая структура зон; ○ — непрямая структура зон.

дами выращивания полупроводниковых материалов из растворов стехиометрического состава, то в применении к большинству рассматриваемых здесь растворов возможность получения массивных монокристаллов является проблематичной. Эти вопросы хорошо освещены в специальной литературе [140] и не будут здесь рассматриваться. Отметим только, что удовлетворительные результаты при выращивании полупроводниковых твердых растворов были получены лишь при использовании различных вариантов эпитаксии из газовой фазы и некоторых методов кристаллизации из растворов-расплавов. Однако если для таких твердых растворов, как $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ и некоторых других, методы газовой эпитаксии дают возможность получать монокристаллические образцы с заданными электрофизическими параметрами, то для твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ и ряда других жидкостная эпитаксия, на наш взгляд, является оптимальным методом их получения. В первую очередь, это относится к твердым растворам $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — одному из важнейших материалов полупроводниковой электроники.

Твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Первые сведения о получении твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (x — мольная доля арсенида алюминия в твердом растворе) кристаллизацией из растворов-расплавов нестехиометрического состава на основе галлия [141] создали предпосылки для получения эпитаксиальных слоев этих твердых растворов методом жидкостной эпитаксии. Теоретической основой получения эпитаксиальных слоев по этому методу явились многочисленные исследования фазовой диаграммы тройной системы Al—Ga—As [15, 21, 50].

Наибольший интерес представляют галлиевый угол диаграммы состояния Al—Ga—As в диапазоне температур $1000 \dots 700^\circ\text{C}$ и область составов твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ до $x < 0,7$. Практически все

приборные структуры на основе твердых растворов в этой системе получены в указанных диапазонах температур жидкостной эпитаксии и составов твердых растворов. На рис. 42 схематически показаны развертка тройной диаграммы Al—Ga—As, а также область составов жидкой фазы, обеспечивающих

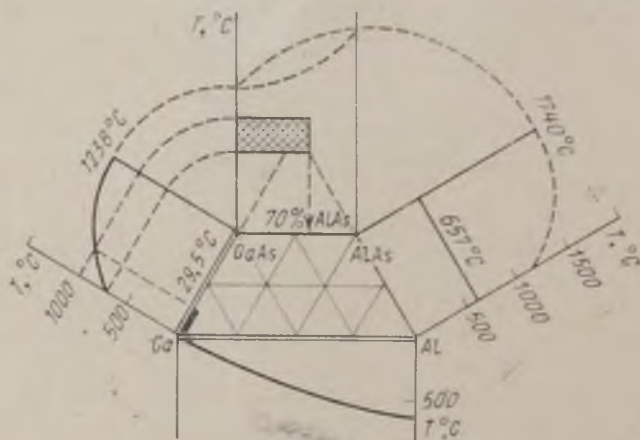


Рис. 42. Схематическое изображение развертки тройной диаграммы галлий—алюминий—мышьяк.

получение твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ до составов с $x < 0,7$ в интервале температур $1000 \dots 700^\circ\text{C}$.

Особенности тройных диаграмм состояния типа Al—Ga—As в области, обогащенной легкоплавким металлом-растворителем, и характер кристаллизации твердых растворов обсуждались нами в гл. I. В применении к данной системе экспериментальные данные по растворимости в жидком и твердом состоянии находятся в удовлетворительном соответствии с теоретическими расчетами, выполненными в приближении регулярных жидких растворов Al—Ga—As и идеальных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. На рис. 43

показаны изотермы ликвидуса в галлиевом угле диаграммы состояния, построенные по экспериментальным и теоретическим данным.

Основной особенностью кристаллизации твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ из растворов-расплавов, обогащенных галлием, является большая величина коэф-

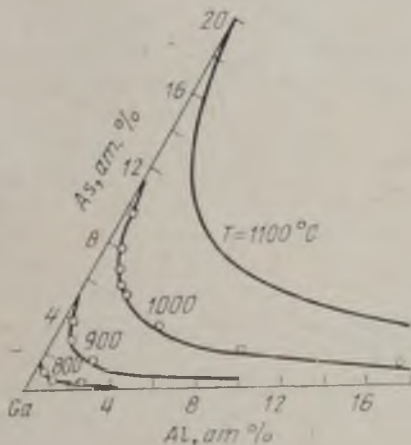


Рис. 43. Изотермы ликвидуса в галлиевом угле тройной диаграммы галлий—алюминий—мышьяк [34].

фициента распределения алюминия. Практически весь представляющий интерес диапазон составов твердых растворов кристаллизуется при содержании алюминия в жидкой фазе менее 1 ат. % (рис. 44). Большой коэффициент распределения алюминия приводит к получению эпитаксиальных слоев, в которых содержание AlAs убывает от границы раздела подложка—слой к поверхности эпитаксиальных слоев.

Получение твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с постоянным содержанием AlAs по толщине слоев воз

можно при жидкостной эпитаксии в температурном поле. В условиях принудительного охлаждения раствора-расплава коэффициент распределения алюминия растет с увеличением скорости охлаждения, поэтому для получения эпитаксиальных слоев с незначительно изменяющимся по толщине составом охлаждение системы осуществляют обычно со скоростью не более $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для получения таких слоев можно осуществлять также варьирование скорости охлаждения раствора-расплава по заданной программе, учитывающей зависимость коэффициента распределения алюминия от температуры и от содержания алюминия в растворе-расплаве.

AlAs, мол %

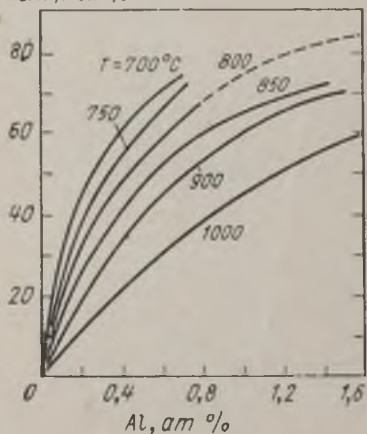


Рис. 44. Зависимость состава эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от содержания алюминия в растворе-расплаве при разных температурах.

Незначительная зависимость коэффициента распределения алюминия от его концентрации в расплаве при содержании алюминия более 1 ат. % (рис. 44) делает несложным получение эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ постоянного состава с большим содержанием AlAs ($x > 0,7$). Однако, как отмечалось выше, практическое использование таких эпитаксиальных слоев в полупроводниковых приборах довольно ограничено.

Наличие в растворе-расплаве алюминия приводит к образованию окисной пленки, не восстанавливающейся в атмосфере водорода даже при высоких температурах. Поэтому в конструкциях контейнеров для

выращивания эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ необходимо предусматривать приспособления для удаления окисной пленки с поверхности расплава, приводимого в контакт с подложкой. Подобные конструкции контейнеров были рассмотрены выше (рис. 24—26). Наряду с использованием указанных конструкций процесс жидкостной эпитаксии $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ можно провести и в контейнерах обычной конструкции; подложка при этом предварительно смачивается расплавом, не содержащим алюминий, а алюминий или легатура Al—Ga вводится затем в расплав, находящийся на подложке [50]. Окисление расплава, содержащего алюминий, делает нежелательным проведение жидкостной эпитаксии $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в закрытой системе.

Другой особенностью расплава, содержащего алюминий, является его высокая реакционная способность. Поэтому контейнеры для жидкостной эпитаксии $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ изготавливаются в основном из высокочистого графита или алунда. В остальных условиях получения эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ не отличаются от условий получения эпитаксиальных слоев соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и по температурным режимам наиболее близки к режимам выращивания слоев GaAs .

Близость параметров решетки AlAs и GaAs ($\Delta a \approx 0,014 \text{ \AA}$) предопределяет выбор GaAs в качестве материала подложки для выращивания твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Арсенид галлия является идеальной подложкой для выращивания $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, так как незначительное различие в параметрах решетки между образующими твердый раствор соединениями уменьшается при температурах кристаллизации $800 \dots 1000^\circ\text{C}$ [142].

Поведение примесей в представляющих наибольший практический интерес эпитаксиальных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с прямой структурой зон ($x < 0,37$) мало отличается от их поведения в эпитаксиальных слоях GaAs , полученных жидкостной эпитаксией. Отмечает-

ся лишь возрастание величины энергии ионизации акцепторного уровня германия при увеличении содержания AlAs в твердом растворе [143].

Наиболее распространено легирование эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ теллуrom и оловом для по-

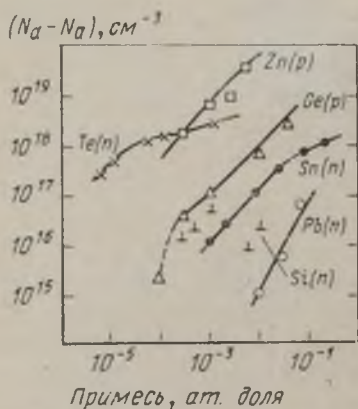


Рис. 45. Зависимость концентрации носителей в эпитаксиальных слоях $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ от содержания примеси в растворе-расплаве (температура эпитаксии 800°C) [144].

Для большинства легирующих примесей отмечается линейное изменение концентрации носителей с увеличением концентрации примеси в расплаве; сублинейное изменение концентрации носителей имеет место лишь в области высоких концентраций примеси в растворе-расплаве. Отклонение от линейной зависимости для германия в области концентраций носителей $p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ объясняется наличием остаточных неконтролируемых примесей в эпитаксиальных слоях. Исследованные в работе [144] эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ выращивались в интервале

получения слоев n -типа и легирование цинком и германием для получения p -типа проводимости. Как и в случае жидкостной эпитаксии GaAs, легирование эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ кремнием позволяет получить слои как n -, так и p -типа проводимости. Подробнее поведение кремния в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ будет рассмотрено в гл. 5.

Зависимость концентрации носителей тока от содержания легирующих примесей и алюминия в растворе-расплаве Al—Ga—As (рис. 45) исследовалась в работе [144].

температур 800...775°C со скоростью охлаждения раствора-расплава 2°C/мин. Подложками служили пластины полужолируюшего или *и*-типа GaAs, ориентированные в плоскости (100).

При легировании эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ германием и цинком концентрация носителей в образцах в значительно большей мере зависит от содержания алюминия в растворе-расплаве, чем это показано на рис. 45 для случая легирования теллуром и оловом. При легировании германием наблюдается заметное снижение коэффициента распределения германия в эпитаксиальных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, содержащих более 10 мол. % AlAs. При увеличении содержания германия в расплаве (при постоянном содержании в нем алюминия) отмечается эффект снижения коэффициента распределения алюминия [145].

Растворимость цинка в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ носит аномальный характер [146]. При увеличении содержания AlAs в твердом растворе растворимость цинка значительно повышается, начиная с составов $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$. Возможно, это связано с введением значительного числа дефектов (по сравнению с GaAs) при образовании обогащенных AlAs твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Жидкостная эпитаксия $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложках GaAs относится к процессам жидкостной гетероэпитаксии, однако близость параметров решетки подложки и эпитаксиального слоя в сочетании с близостью коэффициентов термического расширения этих материалов дают возможность получать структурно совершенные эпитаксиальные пленки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Так, плотность дислокаций в эпитаксиальных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных на подложках GaAs, находится на уровне плотности дислокаций в подложке или даже ниже этого значения, как это имеет место и при жидкостной автоэпитаксии полупроводниковых соединений AIIIВV. Заметное снижение плотности дислокаций в эпитаксиальных слоях может быть до-

стигнуто использованием температурно-временных характеристик процесса, предусматривающих незначительное подрастворение эпитаксиального слоя в процессе его роста.

Аналогичный эффект рассматривался при описании жидкостной эпитаксии GaP. Как и в этом случае, данный эффект объясняется созданием более равновесных условий на фронте кристаллизации. По данным работы [147], плотность дислокации в эпитаксиальных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ может быть снижена таким образом приблизительно в 2 раза.

Изучение структурного совершенства эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных на подложках GaAs, является очень важным, так как гетеропереход $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ —GaAs может служить своеобразной моделью для изучения процесса идеальной жидкостной гетероэпитаксии. Дефекты в слое $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и на границе подложка — слой в еще большей мере будут характерны при жидкостной гетероэпитаксии других полупроводниковых материалов и особенно твердых растворов полупроводниковых соединений.

Было установлено, что эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, обогащенные AlAs, менее совершенны, чем эпитаксиальные слои с меньшим его содержанием (рис. 46). Объектами исследований были эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ переменного состава ($x < 0,5$ на границе раздела подложка — эпитаксиальный слой и $x = 0$ на поверхности слоев), выращенные на подложках GaAs, ориентированных в плоскости (100). Совершенство структуры оценивалось методами электронографии и рентгеновской дифрактометрии. Электронограммы и кривые качания снимались при последовательном травлении эпитаксиальных слоев. Электронограммы на отражение снимались вдоль направления, близкого (310). Аналогичное показанному на рис. 46 изменение полуинтегральной ширины кривых качания было получено и при съемке образцов

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с постоянным составом по толщине слоев ($0 < x < 0,5$).

Твердые растворы $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. Монокристаллические слои твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ выращивались в основном методами эпитаксии из газовой фазы. Метод кристаллизации этого материала из растворов-расплавов нестехиометрического состава большого распространения не получил, хотя первые результаты [141] показали возможность его применения. Метод жидкостной эпитаксии для твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ также не получил пока заметного развития, хотя тот факт, что образующие этот твердый раствор соединения обладают во многом лучшими свойствами при выращивании методом жидкостной эпитаксии, несомненно, должен стимулировать исследования по жидкостной эпитаксии твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

Диаграмма состояния тройной системы $\text{Ga}-\text{As}-\text{P}$ (рис. 47, 48) исследовалась в работах [43, 51]. В системе наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных данных по растворимости в жидком и твердом состоянии с результатами расчета, полученными в приближении регулярных жидких и твердых растворов.

В качестве подложек при жидкостной эпитаксии $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ обычно используются пластины GaP , выращенного различными методами. Отмечается [148], что несколько лучшие по структурному совершенству эпитаксиальные слои получаются при выращивании сло-

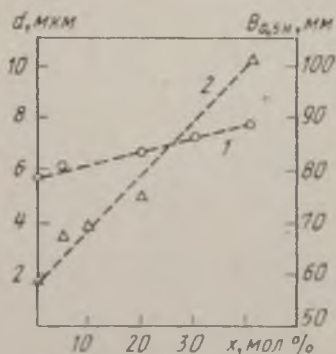


Рис. 46. Изменение ширины Кикучи-линий (520) — (1); полуинтегральная ширина кривых качания (2) по толщине эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [Сг-излучение, отражение (400)].

ев на поверхностях подложек ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), что характерно и для описанной ранее жидкостной эпитаксии GaP. Эпитаксиальные слои $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, полученные на подложках, выращенных из раствора-расплава нестехиометрического состава, более совершенны по структуре,

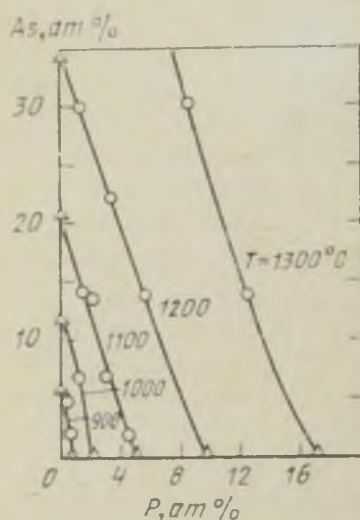


Рис. 47. Изотермы ликвидуса для галлиевого угла тройной диаграммы Ga—As—P при разных температурах:

— расчетные кривые; O, Δ — экспериментальные точки [51].

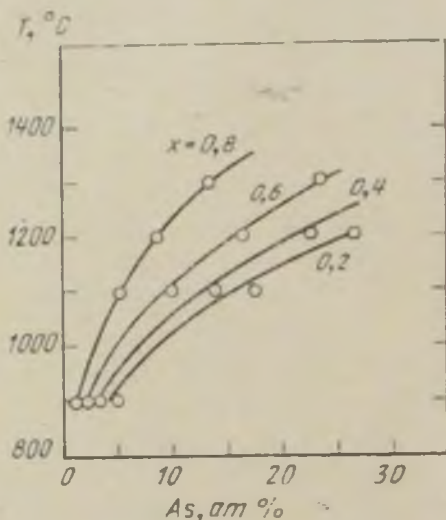


Рис. 48. Зависимость состава эпитаксиальных слоев $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ от содержания мышьяка в растворе-расплаве [51].

чем слои на подложках, выращенных эпитаксией из газовой фазы [51]. Большое различие в параметрах решетки арсенида и фосфида галлия ($\sim 7\%$) приводит к получению неудовлетворительных по качеству эпитаксиальных слоев с большим содержанием GaAs ($x < 0,7$). По-видимому, получение совершенных по структуре эпитаксиальных слоев $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ в среднем диапазоне составов ($0,3 < x < 0,7$) является сложной технологической задачей, что отмечается и при получении

нии $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ эпитаксией из газовой фазы. Получение эпитаксиальных слоев $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, близких по составу к GaAs, может осуществляться на подложках GaAs. Так, эпитаксиальные слои $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x < 0,92$) толщиной 40 мкм были выращены на подложках GaAs при кристаллизации в интервале температур 750...650 °C и содержании фосфора в растворе-расплаве 0,012 ат. % [22].

Наиболее распространена жидкостная эпитаксия $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ в открытой системе с использованием горизонтального [51] и вертикального реакторов [148]. В последнем случае аппаратное оформление процесса подобно изображенному на рис. 25. Слои выращивались на подложках GaP, ориентированных в плоскости (111), из растворов-расплавов Ga—P—As — легирующая примесь. Процесс проводился в алундовом тигле в интервале температур 955...860 °C. Слои $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, легированные теллуром, выращивались при охлаждении раствора-расплава до 900 °C, после чего в расплав вводился цинк и выращивался эпитаксиальный слой p -типа проводимости в интервале температур 900...860 °C. Лучшие по качеству эпитаксиальные слои были получены, когда раствор, содержащий необходимое количество GaAs, был насыщен по GaP.

Наличие двух летучих элементов в твердых растворах $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ затрудняет получение воспроизводимых по составу эпитаксиальных слоев этого материала методом жидкостной эпитаксии в открытой системе. Жидкостная эпитаксия в закрытой системе позволяет успешно решить эту задачу [83]. Для проведения процесса исходная подложка фосфида или арсенида галлия покрывается необходимым количеством галлия. Затем подложка с галлием помещается в ампулу, куда закладываются также легирующая примесь и необходимый элемент V группы (мышьяк или фосфор). Если эпитаксия проводится на подложках GaAs,

в процессе выдержки при постоянной температуре образуется равновесный раствор-расплав галлий — мышьяк, который насыщается фосфором из газовой фазы. При этом также происходит диффузия примеси в подложку. Последующее повышение температуры приводит к подрастворению диффузионного слоя подложки, после чего в режиме охлаждения осуществляется кристаллизация твердого раствора $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

Другие варианты метода жидкостной эпитаксии также могут быть применены для выращивания слоев $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. В первую очередь, это относится к выращиванию эпитаксиальных слоев $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ по механизму пар — жидкость — твердое [149]. При этом в качестве реагентов-носителей газотранспортного процесса используются различные галогены. Представляет также интерес выращивание $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ жидкостной эпитаксией в температурном поле [150].

Заметное различие в параметрах решетки, образующих данный твердый раствор соединений ($>4\%$), должно привести к возникновению дефектов на границе раздела подложка — эпитаксиальный слой, особенно в случае выращивания эпитаксиальных слоев, заметно отличающихся по составу от подложки. В применении к слоям, полученным жидкостной эпитаксией, эти дефекты не изучались, но, по-видимому, здесь будут верны выводы, сделанные при выращивании эпитаксиальных слоев $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ методом газотранспортных реакций [151]. Показано, в частности, что напряжения, вызванные несоответствием параметров решеток подложки и пленки, превышают напряжения, обусловленные различием коэффициентов термического расширения этих материалов [152]. При этом в случае большого различия параметров решетки возникающие на эпитаксиальной границе наклонные дислокации расположены хаотически, что приводит к образованию локальных напряженных областей, а не направленных изгибающих усилий, которые могут воз-

никнуть при незначительном различии в параметрах решетки подложки и эпитаксиального слоя.

Твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}As$. Тройная диаграмма состояния $Ga-In-As$ (рис. 49) исследовалась в работах [36, 37]. Большой коэффициент распределения галлия при кристаллизации $Ga_xIn_{1-x}As$ из растворов-

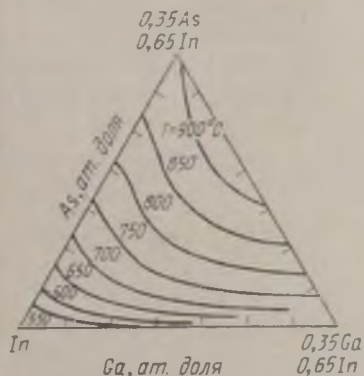


Рис. 49. Изотермы ликвидуса для индиевого угла диаграммы состояний индий—галлий—мышьяк при разных температурах [37].

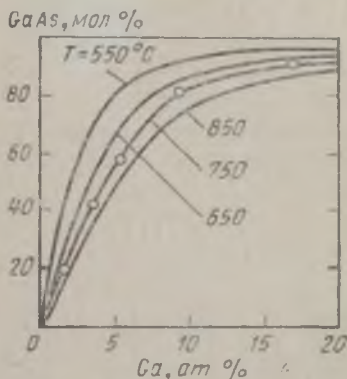


Рис. 50. Зависимость состава эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}As$ от содержания галлия в растворе-расплаве: — расчетные кривые; O — экспериментальные точки (747 °C) [37].

расплавов $Ga-In-As$ (рис. 50) определяет выбор индия в качестве металла-растворителя при жидкостной эпитаксии $Ga_xIn_{1-x}As$.

Большое различие в параметрах решетки между $GaAs$ и $InAs$ (7%), как и в случае эпитаксии $GaAs_{1-x}P_x$, делает затруднительным выращивание совершенных по структуре эпитаксиальных слоев, заметно отличающихся по составу от материала подложки. Поэтому удовлетворительные результаты были получены лишь при выращивании на подложках $GaAs$ слоев $Ga_xIn_{1-x}As$ с $x > 0,8$ [36, 37, 153] и на подложках $InAs$ твердых растворов с $x < 0,3$ [37].

Эпитаксиальные слои $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ на подложках InAs выращивались при температурах менее 700°C , так как при более высоких температурах происходила пластическая деформация InAs . В работе [37] эпитаксиальные слои $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ ($x < 0,3$) были выращены на подложках InAs , ориентированных в плоскостях (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, при температуре эпитаксии 600°C . Лучшие по структуре слои на подложках из InAs были получены [36] на поверхности $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ при температуре эпитаксии 650°C ; при увеличении температуры качество слоев заметно ухудшалось.

Эпитаксиальные слои, обогащенные GaAs , также получают лучшего качества при выращивании на поверхностях $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ подложек GaAs [37, 153]. Температура эпитаксии обычно лежит в интервале $800 \dots 600^\circ\text{C}$, шихта для раствора-расплава обычно содержит In , Ga и InAs . Для предотвращения травления подложек GaAs в процессе эпитаксии из-за улетучивания мышьяка из раствора-расплава в шихту добавляется GaAs .

Вопросы легирования эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ изучены мало. Нелегированные слои твердых растворов, полученные в работе [153], были n -типа проводимости с концентрацией электронов $n \approx \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Подвижность электронов в этих слоях, близких по составу к GaAs , находилась на уровне $(4 \dots 5) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и практически не зависела от содержания GaAs в интервале составов $0,8 < x < 0$. Поведение примесей в эпитаксиальных слоях $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ аналогично их поведению в эпитаксиальных слоях того материала (GaAs или InAs), к которому они близки по составу. Возможно, некоторые особенности легирования будут наблюдаться при введении в $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ примесей IV группы, так как больший тетраэдрический радиус индия (по сравнению с галлием) облегчает замещение атомами примесей IV группы узлов

в подрешетке элементов III группы. В случае жидкостной эпитаксии GaAs, как ранее отмечалось, удастся вырастить $p-n$ -структуру, обе области которой легированы кремнием, однако легирование германием и оловом позволяет получать слои GaAs только p - и n -типа соответственно. При жидкостной эпитаксии $Ga_xIn_{1-x}As$, возможно, аналогичный эффект амфотерного поведения будет наблюдаться и при легировании германием [153].

Структурные исследования эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}As$ показали, что эпитаксиальные слои, близкие по составу к исходным соединениям, могут быть достаточно совершенными. Плотность дислокаций в них, например, ниже, чем в материале подложки [153], однако граница раздела подложка — эпитаксиальный слой является дефектной, содержит множество дислокаций несоответствия, компенсирующих напряжения, возникающие из-за большого различия в параметрах решетки между подложкой и эпитаксиальным слоем. С этой точки зрения, маловероятно получение совершенных по структуре слоев $Ga_xIn_{1-x}As$ в среднем диапазоне составов по описанной выше методике. По-видимому, такие слои могут быть получены жидкостной гетероэпитаксией $Ga_xIn_{1-x}As$ на подложках InP, твердых растворов $InAs_{1-x}P_x$ и других материалов с близкими параметрами решетки.

Твердые растворы $GaSb_{1-x}As_x$. Расчетные данные по растворимости в жидком и твердом состоянии в галлиево-сурьмяной тройной диаграмме состояния Ga—Sb—As (рис. 51 и 52) приводятся в работе [17]. В этой же работе по методу жидкостной эпитаксии в открытой системе были выращены эпитаксиальные слои $GaSb_{1-x}As_x$ ($0,75 < x \leq 1$). Расплав галлия насыщался по мышьяку и сурьме добавлением в шихту арсенида и антимонида галлия. Процесс проводился в режиме охлаждения раствора-расплава от 720°C со скоростью охлаждения $0,25 \dots 2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Аппаратурное

оформление процесса было аналогично показанному на рис. 23. Подложками служили пластины GaAs, ориентированные в плоскостях (100) или (111). Толщина полученных эпитаксиальных слоев в значительной степени зависела от скорости охлаждения раствора-расплава, так как в расплаве всегда присутство-

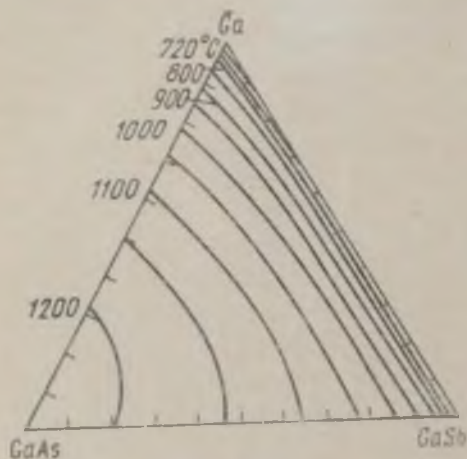


Рис. 51. Изотермы ликвидуса для галлиевого угла диаграммы Ga—As—Sb.

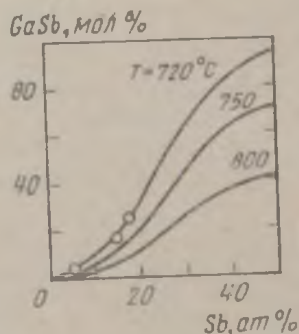


Рис. 52. Зависимость состава эпитаксиальных слоев $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ от содержания сурьмы в расплыве-расплаве:

— расчетные кривые;
 O — экспериментальные точки (720°C).

вали дендриты избыточного GaAs. При больших скоростях охлаждения эти дендриты могут служить поверхностями для роста кристаллизующегося твердого раствора, тогда как при малых скоростях охлаждения преимущественный рост происходит на подложке.

В работе [17] не рассматривается возможность получения эпитаксиальных слоев $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ с $x < 0,75$, однако, учитывая большое различие в постоянных решетки между GaAs и GaSb ($\Delta a > 0,4 \text{ \AA}$), можно

предположить, что это будет весьма трудной задачей, особенно для твердых растворов средних составов. Для получения твердых растворов $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ в среднем диапазоне составов, по-видимому, необходимо применение жидкостной гетероэпитаксии на материалах с близким значением периода решетки, например на фосфиде индия.

Твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$. Жидкостная эпитаксия в применении к твердым растворам $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ представляет несомненный интерес, так как является, по-видимому, оптимальным методом получения монокристаллов этого материала. Как и твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ характеризуются близостью параметров решетки, образующих твердый раствор соединений AlP и GaP ($\Delta a < 0,01 \text{ \AA}$), что однозначно определяет выбор GaP в качестве материала подложки для жидкостной эпитаксии $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ во всем диапазоне составов.

Растворимость в жидком и твердом состоянии в тройной системе Al—Ga—P исследовалась в работе [154]. В этой системе, как и в системе Al—Ga—As , наблюдается значительное уменьшение растворимости элемента V группы (фосфора) в галлии при добавлении алюминия. Экспериментальные данные по растворимости в жидком и твердом состоянии (рис. 53 и 54) в системе Al—Ga—P хорошо согласуются с теоретическими расчетами, выполненными в приближении регулярных жидких растворов Al—Ga—P и идеальных (регулярных) твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ [154—155].

Монокристаллические слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ получают жидкостной эпитаксией в открытой системе на подложках GaP [154]. Как и в случае жидкостной эпитаксии GaP , более совершенные по структуре слои растут на поверхности подложек $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Аппаратурное оформление процесса аналогично описанному ра-

нее для жидкостной эпитаксии $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Температура процесса обычно выбирается в интервале 1000...950 °С, а содержание алюминия в расплаве не более 1 ат. %.

Поведение примесей в эпитаксиальных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ аналогично их поведению в GaP [156], однако легирование некоторыми примесями $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ более затруднительно, чем легирование GaP. Так, алюминий в расплаве связывает кислород, затрудняя его введение в эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$.

Твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$. Твердые раст-

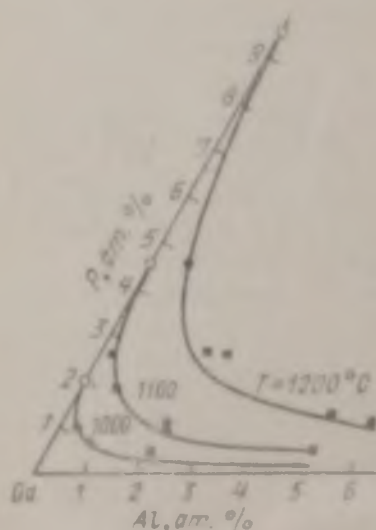


Рис. 53. Изотермы ликвидуса для галлиевого угла тройной диаграммы галлий—алюминий—фосфор:

— расчетные кривые; ● — экспериментальные точки [154].

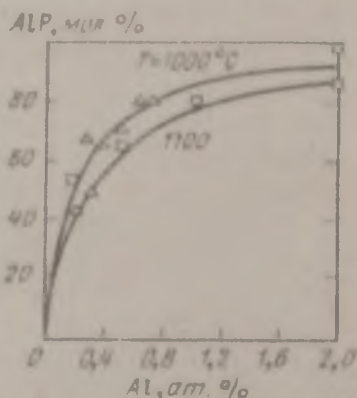


Рис. 54. Зависимость состава эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ от содержания алюминия в растворе-расплаве:

— расчетные кривые; Δ, □ — экспериментальные точки для 1100 °С [154] и 1000 °С соответственно.

воры $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ являются перспективным материалом для оптоэлектронных приборов видимого диапазона спектра. Из различных методов получения монокристаллических образцов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ успешным оказались

пока только методы выращивания из растворов-расплавов Ga—In—P , обогащенных индием [157—159, 334]. Кристаллы, получаемые этим методом, обычно растут с очень малыми скоростями, так как скорость роста определяется диффузионным переносом фосфора от источника через достаточно толстый слой металлического растворителя (In или In—Ga) до области кристаллизации при небольшом градиенте температуры. Этот метод подобен методу жидкостной эпитаксии, особенно жидкостной эпитаксии в температурном поле, и полученные результаты представляют определен-

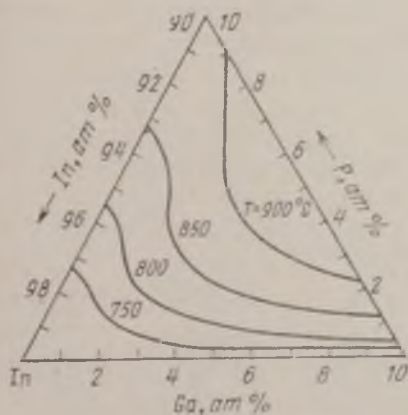


Рис. 55. Изотермы ликвидуса в индиевом углу тройной диаграммы индий—галлий—фосфор.

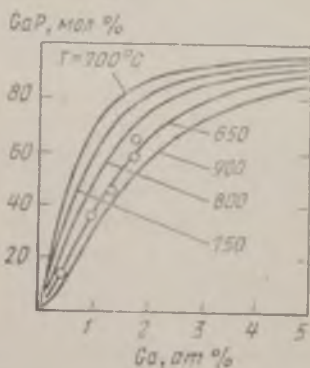


Рис. 56. Зависимость состава эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ от содержания галлия в растворе-расплаве:

— расчетные кривые; O — экспериментальные точки (850 °C).

ный интерес для исследования процесса жидкостной эпитаксии твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.

Фазовые равновесия в системе Ga—In—P (рис. 55) изучены [38—40, 160] для индиевого угла диаграммы состояния. По-видимому, триангуляция тройной диаграммы Ga—In—P определяется разрезами In—GaP и GaP—InP .

Получение слоев твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ с $x < 0,3$ возможно лишь при жидкостной эпитаксии из сильно обогащенных индием растворов (рис. 56). Ранее аналогичный вывод был сделан для случая жидкостной эпитаксии $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$. Вообще жидкостная эпитаксия этих двух материалов имеет много общих закономерностей. Как и в случае $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, большое различие в параметрах решетки GaP и InP ($\Delta a > 7\%$) препятствует получению совершенных по структуре слоев твердых растворов средних составов на подложках GaP или InP. Так, по данным работы [160], эпитаксиальные слои твердых растворов, выращенные на подложках GaP при температуре эпитаксии $\sim 1100^\circ\text{C}$, были поликристаллическими и содержали металлические включения. По нашим данным, удовлетворительные по структуре слои твердых растворов растут на подложках GaP лишь при содержании фосфида индия в пленках не более 10...15 мол. %. Результаты аналогичны при выращивании на поверхностях подложек (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Однако в отличие от твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, где получение средних по составу твердых растворов представляет скорее теоретический интерес, в твердых растворах $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ именно эти составы представляют наибольший интерес для создания приборов. Поэтому те гипотетические соображения о жидкостной гетероэпитаксии, которые были высказаны в применении к твердым растворам $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, в случае твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ были проверены экспериментально [23, 40].

В предположении выполнимости правила Вегарда для рассматриваемых твердых растворов параметр решетки твердого раствора, содержащего 50 мол. % фосфида галлия, равен 5,65 Å, т. е. очень близок к параметру решетки GaAs. Этим объясняется интерес, проявляемый к эпитаксии $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ на GaAs.

В работе [23] жидкостная эпитаксия проводилась на подложках Si, InP, GaP, GaAs, ориентированных в плоскостях (100), (311) и (111); удовлетворительные результаты были получены только при выращивании на поверхности $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ подложек GaAs. Аппаратурное оформление процесса показано на рис. 57. Система прогревалась при 900 °C в течение 15 мин, затем при 875 °C подложка помещалась в расплав, и температура расплава снижалась со скоростью 2 ... 3 °C/мин. В зависимости от требуемой толщины пленки охлаждение раствора-расплава проводилось на 25 ... 75 °C. Содержание (общее) InP и GaP в исходной загрузке составляло 14 вес. %. При этом состав слоя определялся содержанием InP в исходной загрузке.

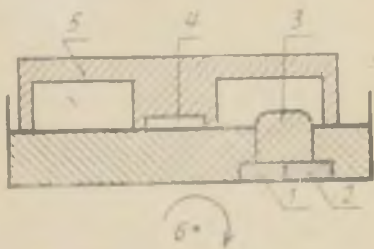


Рис. 57. Аппаратурное оформление процесса жидкостной гетероэпитаксии $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ [23]:

1 — InP; 2 — GaP; 3 — In; 4 — подложка GaAs; 5 — скользящий блок; 6 — поворотное устройство.

В работе [23] не приведены данные по структуре выращенных эпитаксиальных слоев и, в частности, о наличии металлических включений на границе раздела подложка — эпитаксиальный слой. В то же время, концентрационное переохлаждение на фронте кристаллизации, несомненно, имело место при используемых скоростях охлаждения раствора-расплава, что должно приводить к образованию металлических включений на границе раздела подложка — эпитаксиальный слой. Об этом говорят, в частности, данные работы [40], в которой выращивание эпитаксиальных слоев осуществлялось в вертикальном реакторе при температуре 850 °C. Охлаждение раствора-расплава производилось со скоростью 1 °C/мин, при этом все

образцы имели включения металлического индия на границе раздела эпитаксиальный слой — подложка (GaAs, ориентированный по (111)).

По-видимому, выращивание совершенных по структуре эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ на подложках GaAs принципиально возможно. Для устранения металлических включений на границе раздела подложка — слой необходимо создание температурного градиента в растворе-расплаве (подложка должна находиться при меньшей температуре, чем расплав). При этом появится возможность охлаждения раствора-расплава с большими скоростями без концентрационного переохлаждения.

Другой интересной возможностью получения твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, средних по составу, является использование в качестве подложек твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. В твердых растворах $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ переход от прямой к непрямой структуре зон происходит при содержании фосфида галлия в твердом растворе 63...66 мол. %. При выполнении в данной системе правила Вегарда этим составам соответствует период решетки $\sim 5,60 \dots 5,59 \text{ \AA}$, т. е. период решетки твердого раствора $\text{GaAs}_{0,7}\text{P}_{0,3}$. В соответствии с зависимостями периода решетки от состава могут быть подобраны составы твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ для жидкостной эпитаксии на них твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.

Еще одной возможностью получения твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ в среднем диапазоне составов является последовательное выращивание в ходе одного процесса нескольких слоев с постепенно увеличивающимся содержанием InP на подложках GaP. Для этого может быть использован контейнер, аналогичный применяемому для выращивания многослойных структур (см. рис. 26).

II, наконец, вместо GaAs в качестве подложек могут быть использованы монокристаллические пла-

стины ZnSe, параметр решетки которых (5,6687 Å) близок к параметру решетки средних по составу твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.

Твердые растворы $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$. Растворимость в жидком и твердом состоянии в тройной системе $\text{In}-\text{As}-\text{P}$ (рис. 58, 59) рассчитана для температур 1050...600 °C в работе [42]. На основе этих данных проведены исследования процесса жидкостной эпитаксии $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$.

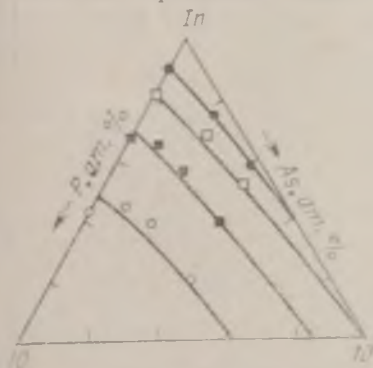


Рис. 58. Изотермы ликвидуса в индиевом углу тройной диаграммы индий—мышьяк—фосфор: ——— расчетные кривые; экспериментальные точки приведены для 650 (●), 700 (□), 750 (●) и 800 °C (○) [42].

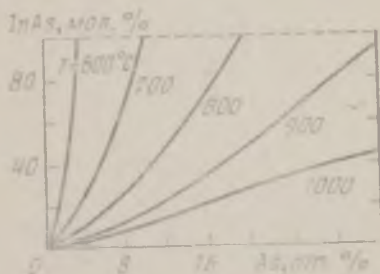


Рис. 59. Зависимость состава эпитаксиальных слоев $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ от содержания мышьяка в растворе-расплаве [42].

Процесс проводился в открытой системе в горизонтальной печи, на подложках InP , ориентированных в плоскостях $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ и (100) . Аппаратурное оформление процесса аналогично показанному на рис. 23. Во всех опытах начальная температура роста была 650 °C; охлаждение раствора-расплава на основе индия, насыщенного по мышьяку и фосфору, осуществлялось на 50...25 °C. Полученные эпитаксиальные слои содержали от 0 до 27,5 мол. % InAs , причем наилучшие по структуре слои были получены при кристаллизации на поверхности подложек InP $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Полученные эпитаксиальные слои имели проводимость n -типа с концентрацией электронов $4 \cdot 10^{16} \dots 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и холловскими подвижностями при $300 \text{ K } \mu = (2 \dots 3) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Получение методом жидкостной эпитаксии совершенных по структуре слоев твердых растворов $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$ во всем диапазоне составов на подложках InP является трудной задачей ввиду заметного различия ($0,21 \text{ \AA}$) в параметрах решетки, образующих твердый раствор соединений InAs и InP . С другой стороны, применение жидкостной эпитаксии в открытой системе для твердых растворов, содержащих два летучих компонента, не является оптимальным аппаратным решением. Ранее этот вопрос рассматривался нами для жидкостной эпитаксии $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, и была отмечена перспективность жидкостной эпитаксии в закрытой системе для твердых растворов, содержащих два летучих компонента.

Твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$. Растворимость в жидком состоянии в тройной системе $\text{Ga}-\text{In}-\text{Sb}$ (рис. 60) исследовалась в работах [35, 161]. Жидкостная эпитаксия была применена для получения эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ как из раствора-расплава, обогащенного сурьмой, так и из раствора-расплава на основе сплава галлия с индием [162]. Раствор-расплав перегревался выше температуры ликвидуса соответствующего тройного сплава на 50°C , охлаждался до температуры, на 2°C превышающей температуру ликвидуса, и выдерживался при этой температуре 1 ч. Гомогенизированный таким способом расплав приводился в контакт с подложкой и затем охлаждался со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{ч}$. Процесс проводился в закрытой системе в контейнере из кварца.

Полученные эпитаксиальные слои твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ были p -типа проводимости независимо от вида растворителя, что объясняется отклонением от стехиометрии в твердых растворах данной системы.

При этом ретроградный характер солидуса при кристаллизации из растворов-расплавов на основе галлия с индием, определяет большую концентрацию акцепторов в слоях $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, выращенных из этих растворов, чем в $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, полученном кристаллизацией из растворов, обогащенных сурьмой. Возможно, проведение эпитаксии из растворов-расплавов на осно-

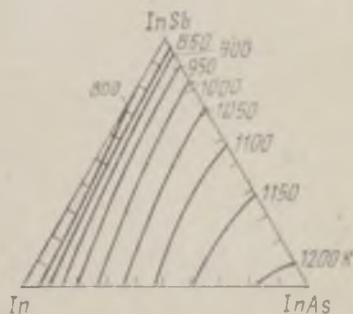
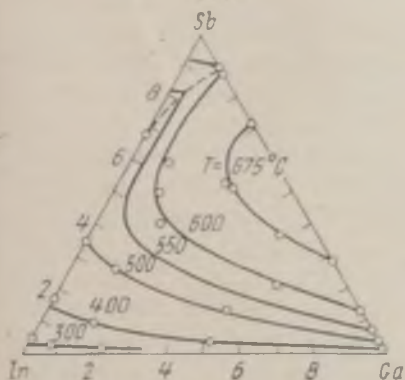


Рис. 60. Изотермы ликвидуса в тройной диаграмме индий—галлий—сурьма [35]:

— расчетные кривые; O — экспериментальные точки.

Рис. 61. Изотермы ликвидуса в тройной диаграмме индий—мышьяк—сурьма [163].

ве сплавов галлия с индием при более низких температурах (в работе [162] температура эпитаксии была 400°C) позволит улучшить характеристики эпитаксиальных пленок $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$.

Твердые растворы $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$. Твердые растворы $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ относятся к материалам, монокристаллические образцы которых до настоящего времени удалось получить в широком диапазоне составов лишь с использованием метода жидкостной эпитаксии. Расчетные и экспериментальные исследования диаграммы состояния In—As—Sb (рис. 61) приведены в [10, 34, 163].

Эпитаксиальные слои твердых растворов $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ получены [163] методом жидкостной эпитаксии в температурном поле из растворов-расплавов $\text{In}-\text{As}-\text{Sb}$, обогащенных индием. Эпитаксиальные слои, содержащие до 25 мол. % InSb , были выращены на подложках InAs , ориентированных в плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Попытки вырастить за один процесс более обогащенные по антимониду индия эпитаксиальные слои приводили к получению поликристаллического материала, что вполне объяснимо, если учесть различие в параметрах решетки, образующих твердый раствор соединений (более 7%). Использование в качестве подложки предварительно выращенного эпитаксиального слоя $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ позволило получить эпитаксиальные монокристаллические слои этого материала с содержанием InSb до 35 мол. %. Температура выращивания обогащенных антимонидом индия слоев (до 30 мол. %) выбиралась на основании псевдобинарной диаграммы состояния $\text{InSb}-\text{InAs}$ [163], а температурный градиент в расплаве устанавливался в пределах 2...15°C.

Эпитаксиальные слои этих твердых растворов на основе InSb (до 11 мол. % InAs) выращивались на подложках InSb , ориентированных по $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, при температурах, меньших температуры плавления InSb (530°C). Уровень неконтролируемых примесей в легированных пленках был ниже $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы твердых растворов с содержанием InSb 8 мол. % легировались оловом. Полученная в легированных оловом образцах концентрация электронов находилась в пределах $2 \cdot 10^{16} \dots 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а коэффициент распределения олова составлял 0,01 при 720°C [163].

Возможности жидкостной эпитаксии в применении к данной группе материалов не исчерпываются получением эпитаксиальных пленок рассмотренных выше твердых растворов на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Для

ряда материалов, например твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, жидкостная эпитаксия, по аналогии с твердыми растворами $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, по-видимому, является оптимальной технологией. Сообщается о получении этим методом эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ на подложках GaSb [22]. Процесс проводился при охлаждении раствора-расплава Al—Ga—Sb, содержащего 0,4 ат. % Al, в интервале температур 445...350 °C. Полученные эпитаксиальные слои толщиной 70 мкм содержали 20 мол. % GaSb.

Для получения других твердых растворов, например на основе соединений индия и алюминия, представляющих большой практический интерес, жидкостная эпитаксия не применялась. По-видимому, коэффициент распределения алюминия в системах индий — алюминий — элемент V группы (P, As, Sb) значительно выше, чем в аналогичных системах галлий — индий — элемент V группы, что затрудняет получение эпитаксиальных слоев в среднем диапазоне составов. Так, в работе [34] было показано, что при кристаллизации $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ при температуре 1100 °C из растворов-расплавов Al—In—P, содержащих ~0,001 ат. % Al, состав твердой фазы соответствует практически чистому фосфиду алюминия.

Четырехкомпонентные твердые растворы на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Получение трехкомпонентных твердых растворов замещения на основе соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ позволило существенно расширить набор электрофизических параметров материалов по сравнению с соединениями этого типа. Еще больший набор параметров материалов, который может оказаться полезным для целого ряда приборов, может быть достигнут при получении четверных твердых растворов на основе соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. При этом не исключено, что некоторые из этих твердых растворов могут оказаться даже более технологичными, чем тройные твердые растворы. Например, получение совершенных по структуре твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ в среднем диапазоне составов является весьма трудной технологической задачей. В то же время введение алюминия в этот твердый раствор и кристаллизация твердых растворов типа $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ позволяют получить

достаточно совершенный по структуре материал с параметрами, близкими к $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

В работах [164, 165] монокристаллические слои твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ были выращены на подложках $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ по методу жидкостной эпитаксии в открытой системе. Аппаратурное оформление процесса аналогично показанному на рис. 26. Добавление алюминия к $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ лишь незначительно изменяет параметр решетки твердого раствора, как это имеет место и в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, поэтому выбор материала подложки для эпитаксии четверного твердого раствора аналогичен выбору подложки для эпитаксии $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

Для описанного в работах [164, 165] процесса жидкостной эпитаксии четверного твердого раствора на подложках $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ минимальное различие в параметрах решетки между подложкой и эпитаксиальным слоем имело место при одинаковом содержании GaP в подложке и эпитаксиальном слое. Исходный раствор-расплав готовился насыщением галлия (с добавкой ~0,5 вес. % Al) арсенидом и фосфидом галлия. Эпитаксиальные слои выращивались в интервале температур 940...800 °C.

Результаты, полученные при выращивании четверных твердых растворов в системе Al—Ga—As—P , должны, несомненно, стимулировать исследования в этом направлении. Интересными, например, представляются исследования систем Al—Ga—In—P [34], Al—Ga—In—Sb , Al—In—As—Sb , In—Ga—As—P и ряда других.

Твердые растворы $\text{A}^{\text{III}}\text{BV} - \text{A}^{\text{IV}}\text{VI}$

Определенный интерес, проявляемый в последние годы к твердым растворам между соединениями $\text{A}^{\text{III}}\text{BV}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{VI}$, во многом связан с ожиданием того, что в этих материалах удастся реализовать благоприятное сочетание большой ширины запрещенной зоны соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{VI}$ с возможностью получения $p-n$ -переходов в большинстве соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{BV}$.

Близость параметров решетки ряда соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{VI}$ к параметрам решетки соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{BV}$ и заметная растворимость соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{VI}$ в металлах (галлии, индии, олове, висмуте и др.) позволяют выращивать слои твердых растворов $\text{A}^{\text{III}}\text{BV} - \text{A}^{\text{IV}}\text{VI}$ методом жидкостной эпитаксии. В первую очередь, это относится к таким твердым растворам, как GaAs—ZnSe , GaP—ZnS , InAs—ZnTe , InSb—CdTe , и некоторым другим, у которых параметры решетки

соединений, образующих твердый раствор, очень близки. При этом в качестве подложек могут использоваться кристаллы соединений как $A^{III}B^V$, так и $A^{II}B^{VI}$.

Эпитаксиальные слои твердых растворов в системе $GaAs-ZnSe$ выращивались на подложках $GaAs$ и $ZnSe$ жидкостной эпитаксией в открытой системе [166]. Аппаратурное оформление процесса аналогично показанному на рис. 26. Растворимость $ZnSe$ в растворе-расплаве мышьяка в галлии при температурах 750... 800°C удовлетворительно описывается уравнением

$$M_{ZnSe}^L / M_{ZnSe}^{Ga} = (1 - N_{As}^L / N_{As}^{Ga})^{\frac{1}{2}}, \quad (33)$$

где M_{ZnSe}^L — мольная доля $ZnSe$ в жидкой фазе, M_{ZnSe}^{Ga} и N_{As}^{Ga} — растворимости $ZnSe$ и мышьяка в галлии соответственно (см. рис. 29 и 39), N_{As}^L — атомная доля мышьяка в жидкой фазе. Увеличение температуры раствора-расплава до 850... 900°C приводит к заметному отклонению от указанной выше зависимости.

Наибольший интерес для практического применения в приборах обычно представляют твердые растворы $A^{III}B^V-A^{II}B^{VI}$ с содержанием соединения $A^{II}B^{VI}$ в твердом растворе более 50 мол. %. Получение твердых растворов такого состава на подложках соединений $A^{III}B^V$ является трудной задачей в связи с большей растворимостью соединений $A^{III}B^V$ (по сравнению с соответствующими соединениями $A^{II}B^{VI}$) в металлах-растворителях. Поэтому выращивание слоев твердых растворов $A^{III}B^V-A^{II}B^{VI}$, обогащенных соединением $A^{II}B^{VI}$, более целесообразно проводить на подложках этого же соединения.

Так, эпитаксиальные слои, обогащенные селеном цинка, были выращены на подложках $ZnSe$, ориентированных в плоскостях (111), (110), (100) [166]. Лучший рост наблюдался на подложках, ориентированных в (111). Процесс проводился в интервале

температур 950...850 °C из растворов-расплавов Ga—As—Zn—Se при скоростях охлаждения расплава 5...7 °C/мин. Цинк и селен вводились добавлением в расплав ZnSe, а мышьяк — добавлением GaAs. Эпитаксиальные слои получались более совершенными по структуре при введении в исходный раствор-расплав избыточного (по сравнению с равновесным) количества цинка. При отмеченных выше условиях выращивания эпитаксиальные слои имели переменный состав от ZnSe на границе раздела подложка — эпитаксиальный слой до практически чистого GaAs на поверхности пленок (при общей толщине слоя до 50 мкм). Прерыванием жидкостной эпитаксии удалось достаточно воспроизводимо получать эпитаксиальные слои этих твердых растворов с заданным содержанием GaAs на поверхности образцов.

Мы более подробно остановились на процессе жидкостной эпитаксии твердых растворов GaAs—ZnSe, так как он является характерным для получения эпитаксиальных слоев этого типа твердых растворов. В литературе имеются также сведения о получении жидкостной эпитаксией слоев твердых растворов GaP—ZnS, InAs—CdTe [113] и некоторых других. К сожалению, ни при использовании метода жидкостной эпитаксии, ни при использовании других методов выращивания твердых растворов $A^{III}B^V$ — $A^{II}B^{VI}$ не удалось создать p — n -переходы в широкозонных твердых растворах этого типа. По-видимому, эффект самокомпенсации дефектов решетки, свойственный соединениям $A^{II}B^{VI}$, является характерным и для твердых растворов $A^{III}B^V$ — $A^{II}B^{VI}$.

Твердые растворы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$

Возможность получения эпитаксиальных слоев соединений $A^{II}B^{VI}$ методом жидкостной эпитаксии является достаточным обоснованием для развития работ

по получению этим методом и твердых растворов на основе соединений $A^{II}B^{VI}$.

В работе [130] сообщалось о получении твердых растворов $ZnSe_{1-x}S_x$ на подложках $ZnSe$ в закрытой системе при использовании в качестве растворителя цинка или сплавов олова с цинком. Там же приведены данные о жидкостной эпитаксии твердых растворов $ZnTe_{1-x}Se_x$ на подложках $ZnTe$. Возможность получения сравнительно низкоомного $ZnTe$ p -типа проводимости и $ZnSe$ n -типа проводимости [134] делает гетероэпитаксию твердых растворов $ZnTe_{1-x}Se_x$ на подложках из этих материалов перспективной для изготовления $p-n$ -гетеропереходов. Следует отметить, что твердые растворы $ZnTe_{1-x}Se_x$ являются, по-видимому, наиболее широкозонным материалом этого класса соединений, на основе которого возможно получение $p-n$ -переходов. По данным работы [167], твердые растворы с содержанием $ZnSe \sim 36$ мол. % ($\Delta E_g^{300 K} = 2,12$ эВ) могут быть получены как p -, так и n -типа проводимости.

Перспективность твердых растворов $HgTe-CdTe$, $ZnTe-HgTe$, а также твердых растворов на основе соединений ртути должна стимулировать работы по жидкостной эпитаксии этих твердых растворов. В литературе имеются, например, сведения о получении из раствора-расплава твердых растворов $ZnTe-HgTe$ [150], а также эпитаксиальных слоев твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ на подложках из монокристаллического теллурида кадмия [168]. В последнем случае в качестве растворителя использовали ртуть. Для получения указанных твердых растворов целесообразно применять метод жидкостной эпитаксии в закрытой системе.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРИБОРЫ НА ОСНОВЕ
ГОМО p — n -ПЕРЕХОДОВ3.1. Получение p — n -переходов методом жидкостной
эпитаксии

Получение p — n -переходов эпитаксиальным выращиванием из раствора-расплава германия в индии было применено сравнительно давно [169]. Наиболее полно этот метод был развит для получения p — n -переходов в германии при разработке технологии изготовления мощных выпрямителей [170]. В графитовой кассете раздельно помещались монокристаллическая пластина германия и металл-растворитель (индий — для получения слоев германия p -типа или эвтектический сплав Pb — Sb — для получения слоев n -типа). При температуре 350°C в среде водорода подложку смачивали расплавом. При последующем охлаждении осуществлялось эпитаксиальное выращивание слоев Ge , легированного индием (p -тип) или сурьмой (n -тип). Эта методика позволила получить германиевые вентили с напряжением пробоя до 600 В и рабочим током до 500 А при площади p — n -перехода 3 см^2 .

В 1963 г. метод жидкостной эпитаксии был использован [5] для получения p — n -переходов в $GaAs$. Затем этот метод был успешно применен для получения структур с гомо- и гетеропереходами на основе большого количества других полупроводниковых материалов.

Метод жидкостной эпитаксии имеет много общего с широко используемым в технологии полупроводнико-

вых приборов методом сплавления. Так, в обоих методах $p-n$ -переход получается путем кристаллизации из раствора-расплава на монокристаллической подложке слоя полупроводника, легированного материалом-растворителя или примесью, добавленной в растворитель. Однако в отличие от метода сплавления метод жидкостной эпитаксии позволяет:

- получать $p-n$ -переходы любой площади, ограничивающейся лишь размером подложки;

- получать эпитаксиальные слои любой толщины — от долей микрона до нескольких сот микрон;

- осуществлять легирование эпитаксиального слоя с заданным распределением концентрации легирующей примеси по толщине слоя;

- получать твердые растворы с необходимым составом на границе раздела и с заданным распределением состава по толщине слоя;

- изготавливать многослойные структуры на основе гомо- $p-n$ -переходов с изменением как типа легирующей примеси, так и уровня легирования каждого слоя;

- изготавливать многослойные гетероструктуры со сложным характером изменения ширины запрещенной зоны, например гетеролазерные структуры с тонким слоем узкозонного полупроводника, заключенным между двумя широкозонными.

Благодаря этим преимуществам метод жидкостной эпитаксии стал основным методом изготовления многих разнообразных приборов: инжекционных лазеров, источников спонтанного излучения, туннельных диодов, диодов Ганна, S -диодов и др.

Наибольший эффект дает применение жидкостной эпитаксии при изготовлении полупроводниковых приборов, выполненных на основе соединений $A^{III}B^{V}$. Поэтому в настоящей книге почти не рассматриваются приборы на основе Ge и Si (диоды, транзисторы и др.), основными методами изготовления которых остаются

методы сплавления и диффузии. Вопросы технологии изготовления приборов на основе Ge и Si подробно рассмотрены в ряде книг [171—173].

3.2. Получение омических контактов

Изготовление омических контактов к эпитаксиальным структурам является одним из основных этапов технологии изготовления полупроводниковых приборов. Омический контакт должен иметь линейную характеристику, малое сопротивление (меньше сопротивления толщи полупроводника) и не должен инжектировать в полупроводник неосновных носителей тока.

Обычно омические контакты получают сплавлением в полупроводник контактных металлов и сплавов. В процессе сплавления в приконтактной области кристаллизуется тонкий слой низкоомного полупроводника того же типа проводимости, что и материал базы. Наличие рекристаллизованного слоя с высоким уровнем легирования позволяет значительно снизить сопротивление контакта и уменьшить инжекцию носителей из контакта в объем полупроводника.

Материал, используемый для получения сплавного контакта, должен удовлетворять следующим требованиям:

- быть нейтральным в полупроводнике или являться примесью того же типа, что и содержащиеся в полупроводнике — донором для электронного полупроводника и акцептором для дырочного;

- обеспечивать хорошую растворимость полупроводника в нем или образовывать с ним низкотемпературную эвтектику;

- иметь температуру плавления меньше, чем у полупроводника, и низкое давление паров при температуре плавления;

- иметь высокую электро- и теплопроводность;

- быть пластичным или иметь коэффициент линейного расширения, близкий к коэффициенту линейного расширения полупроводника;

- обеспечивать высокую механическую прочность контакта.

Для получения контактов к GaAs и ряду других полупроводниковых соединений используются металлы Au, Ag, Ni, In, Sn и сплавы на их основе.

Au, Ag, Ni образуют с GaAs низкотемпературную эвтектику (Au—450 °C, Ag—650 °C, Ni—750 °C), имеют высокую электро- и теплопроводность и низкое давление паров. Эти металлы в GaAs являются нейтральными примесями и при использовании их в чистом виде не позволяют получать омические контакты. Поэтому их применяют с добавками элементов, обеспечивающих высокий уровень легирования перекристаллизованной области,

например с добавками теллура и олова для получения n -области и цинка и марганца для получения p -области.

Индий — пластичный, легкоплавкий ($T_{пл} = 156^\circ\text{C}$) металл с низким давлением паров при температуре плавления. При сплавлении индия в GaAs и последующем охлаждении образуется тонкий рекристаллизованный слой твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$. Индий может использоваться как в чистом виде, так и с добавками легирующих элементов. Недостатком его является низкая теплопроводность и высокое удельное сопротивление.

Олово — также пластичный и легкоплавкий ($T_{пл} = 232^\circ\text{C}$) металл с низким давлением паров. В GaAs олово — донор и поэтому может использоваться только для получения контактов к материалу n -типа. При низких температурах олово претерпевает фазовые превращения, что является его существенным недостатком.

Методы создания вплавных омических контактов можно разделить на две группы: сплавление металлических таблеток при получении контактов малой площади (менее 1 мм^2) и осаждение на поверхности полупроводника тонкого слоя контактного материала с последующим вжиганием его. Сплавление обычно осуществляют в среде водорода, так как он восстанавливает металлы, что обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности полупроводника расплавом. Температуру сплавления сплавов на основе золота устанавливают в пределах $500 \dots 700^\circ\text{C}$; для сплавов на основе серебра $T_{впл} \approx 700^\circ\text{C}$ и при использовании индия $T_{впл} \approx 300 \dots 500^\circ\text{C}$. Время сплавления варьируется от нескольких минут до нескольких десятков минут.

Сопротивление контакта в значительной мере зависит от концентрации основных носителей в полупроводнике и уменьшается с увеличением концентрации. Так, в случае контакта n -GaAs—In сопротивление контакта уменьшается от $10^{-4}\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при $n = 10^{16} \dots 10^{17}\text{ см}^{-3}$ до $10^{-5}\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при $n = 10^{18} \dots 10^{19}\text{ см}^{-3}$. Чтобы уменьшить сопротивление контакта к высокоомным полупроводникам, на эти материалы в ряде случаев перед нанесением контакта осуществляют наращивание эпитаксиального слоя сильнолегированного полупроводника того же типа проводимости, что и материал базы. Этим методом, например, удалось значительно снизить омические потери в диодах Ганна на основе высокоомного n -GaAs.

3.3. Туннельные диоды

Впервые о создании туннельного диода на основе Ge сообщил Есаки в 1958 г. [174]. От других полупроводниковых приборов туннельный диод отличается очень высоким уровнем легирования p - и n -областей и наличием в вольт-амперной характеристике

«падающего» участка, который соответствует отрицательной дифференциальной проводимости.

Своим названием туннельный диод обязан тому, что механизм протекания тока в нем основан на туннельном эффекте. При небольшом положительном смещении на $p-n$ -переходе с сильно вырожденными p - и n - областями носители тока имеют возможность преодолевать потенциальный барьер туннельным способом (рис. 62,а). При этом вероятность туннельного прохождения но-

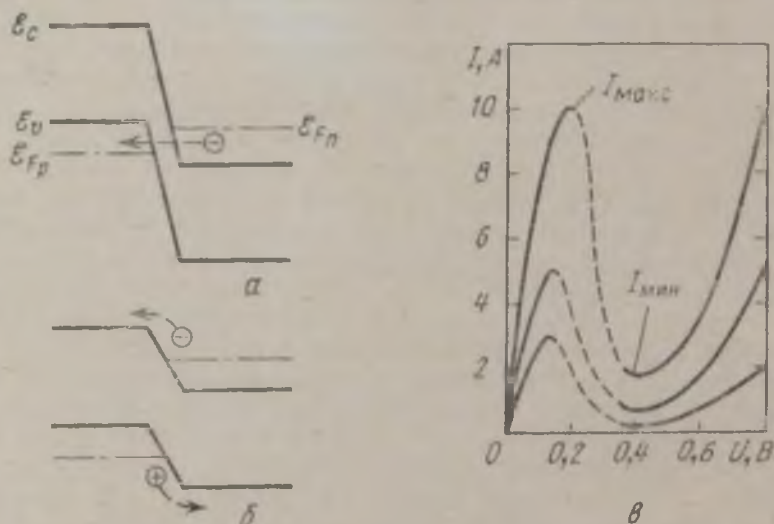


Рис. 62. Зонные энергетические диаграммы туннельного диода при различных положительных смещениях (а, б) и вольт-амперные характеристики (в) эпитаксиальных туннельных диодов

сителей и величина туннельного тока пропорциональны числу перекрывающихся заполненных состояний в n -области и свободных состояний в p -области. Дальнейшее увеличение прямого смещения приводит к уменьшению перекрытия зон, ток через диод достигает максимума и затем убывает (рис. 62,в). При еще больших положительных смещениях (рис. 62,б) потенциальный барьер в $p-n$ -переходе значительно понижается и ток через диод снова увеличивается за счет инжекции неосновных носителей. В обратном направлении, благодаря туннельному прохождению носителей сквозь $p-n$ -переход, ток не имеет насыщения и быстро возрастает с увеличением напряжения.

Наличие в прямой ветви вольт-амперной характеристики падающего участка позволяет с помощью простых схем на туннельных диодах получать генераторы, усилители, преобразователи частоты, переключатели, а в некоторых случаях реализовать од-

новременно несколько функций, например преобразование частоты и усиление.

В туннельных диодах ток переносится основными носителями. Поэтому протекание тока не связано с относительно медленными процессами диффузии и дрейфа неосновных носителей, что позволяет использовать диоды вплоть до сверхвысоких частот. Кроме того, высокий уровень легирования n - и p -областей обеспечивает туннельным диодам широкий температурный диапазон работы от предельно низких (гелиевых) температур до температур, при которых на фоне примесной проводимости вырожденного полупроводника становится заметной собственная проводимость.

Основным методом изготовления маломощных туннельных диодов является метод сплавления [175—176]. Высокая концентрация носителей заряда с одной стороны p — n -перехода обеспечивается сильным легированием исходного полупроводника, а высокая концентрация в рекристаллизованной области обеспечивается введением в каплю расплава легирующего элемента, имеющего большую растворимость в полупроводнике. Этим способом получают обычно туннельные диоды с током максимума до 200 мА и отношением тока максимума к току минимума 20...30 при 300 К.

В работе [5] сообщалось о создании туннельных диодов на основе германия методом жидкостной эпитаксии в открытой системе. Этим же методом на основе GaAs при использовании в качестве растворителя олова были изготовлены [177] мощные эпитаксиальные туннельные диоды с током максимума до 10 А и отношением тока максимума к току минимума 10...12. Исходным материалом для подложек служил p -GaAs ($p=10^{20}$ см $^{-3}$, легирующая примесь — цинк). В расплав GaAs—Sn добавлялся теллур в количестве 0,3 ат.%. Оптимальный режим эпитаксиального выращивания:

- температура смачивания подложки оловом 400...500 °С;
- максимальная температура процесса 540 °С;
- скорость охлаждения более 400 °С/мин.

Для получения резкого p — n -перехода необходимо исключить диффузию примесей как перед началом кристаллизации, так и в процессе кристаллизации эпитаксиального слоя. Для уменьшения диффузии Zn из подложки в расплав осуществлялся ступенчатый режим нагревания, заключающийся в быстром подъеме температуры на 20...30 °С перед началом охлаждения. Такой режим нагрева обеспечивает в туннельных диодах существенное возрастание плотности тока в максимуме при неизменном токе минимума.

Скорость охлаждения системы также сильно влияет на плотность туннельного тока в максимуме, так как при малой скоро-

сти существенной становится диффузия цинка в эпитаксиальный слой в результате более продолжительной термообработки. Наибольшие отношения плотности туннельного тока в максимуме к току в минимуме получены при скорости охлаждения более 400 °С/мин. Добавка теллура в расплав также увеличивает плотность туннельного тока за счет увеличения уровня легирования n -области. При добавлении в олово 0,5 ат. % теллура плотность туннельного тока увеличивается в 5...10 раз.

Приготовленные таким образом структуры разрезались на пластины площадью $10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ см}^2$. В зависимости от площади диодов ток максимума находился в пределах от 1 до 10 А (рис. 62,в), $j_{\text{макс}} = (0,5 \dots 2) \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$, $I_{\text{макс}}/I_{\text{мин}} = 5 \dots 12$, напряжение, при котором туннельный ток достигает максимального значения, $U_{\text{макс}} = 0,12 \dots 0,2 \text{ В}$ и напряжение, при котором ток минимален, $U_{\text{мин}} = 0,4 \dots 0,5 \text{ В}$.

Таким образом, использование метода жидкостной эпитаксии позволяет значительно увеличить значение $I_{\text{макс}}$, сохранив при этом на достаточно высоком уровне отношение $I_{\text{макс}}/I_{\text{мин}}$.

3.4. Диоды с S-образной вольт-амперной характеристикой

Среди приборов с отрицательным сопротивлением S-диоды наиболее просты по конструкции (рис. 63,а, б): полуизолирующая (si —*semiinsulating*) база заключена между двумя инжектирующими контактами — материалами n - и p -типа проводимости с высоким уровнем легирования (p — si — n -структура). Вольт-амперная характеристика S-типа (рис. 63,в) наблюдается в диодах на основе p — si — n -структур в том случае, когда проводимость толщи полупроводника возрастает с увеличением тока по сверхлинейному закону. Причины появления участка отрицательного сопротивления в диодах с полуизолирующей базой изложены в ряде работ [178—180].

Полуизолирующий материал базы содержит глубокие примесные центры, компенсирующие мелкие примеси. Эти рекомбинационные центры, расположенные ниже уровня Ферми, в состоянии термического равновесия полностью заполнены электронами и могут вести себя подобно глубокому акцептору или донору. В первом случае сечение захвата дырок глубокими центрами намного превосходит сечение захвата электронов нейтральными центрами. В результате при низком уровне инжекции через p — si — n -структуру течет монополярный ток электронов, ограниченный величиной пространственного заряда свободных носителей тока.

При увеличении уровня инжекции время жизни дырок увеличивается благодаря заполнению глубоких центров рекомбинации. Это приводит к резкому увеличению проводимости полупроводящей области, что в свою очередь, вызывает дальнейший рост уровня инжекции. Плавный процесс заканчивается возрастанием тока и уменьшением падения напряжения на образце.

Таким образом, основной причиной появления на вольт-амперной характеристике участка с отрицательным сопротивлением

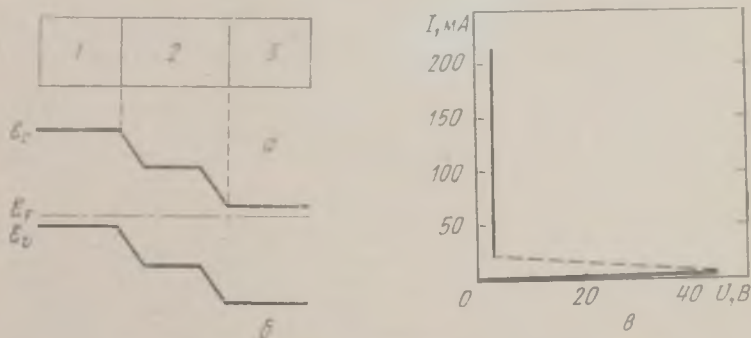


Рис. 63. Схематическое изображение (а), зонная энергетическая диаграмма (б) и вольт-амперная характеристика (в) S-диода на основе полупроводящего GaAs:

1 — p -GaAs; 2 — полупроводящий GaAs; 3 — n -GaAs.

в рассмотренном случае является увеличение времени жизни дырок при увеличении уровня инжекции.

Характеристики S-диодов определяются, в основном, свойствами полупроводящей базы. Полупроводящий GaAs из всех основных полупроводниковых материалов представляет наибольший интерес для изготовления p - si - n -структур, так как применение GaAs наряду с повышением рабочих температур по сравнению с Ge и Si существенно расширяет функциональные возможности S-диодов благодаря «прямой» структуре зон GaAs и высокой эффективности излучательной рекомбинации в этом материале. В качестве легирующих примесей для получения полупроводящего GaAs используются Mn, Cu, Cr, Ni, Fe и другие элементы.

Структуры для S-диодов на основе GaAs создают либо двумя последовательными процессами диффузии в n -GaAs: сначала глубокой примеси, например хрома для создания si -области, а затем мелкой акцепторной примеси, например цинка в si -слои для получения p -области, либо получением p - и n -области на про-

тивоположных поверхностях пластины из полупроводникового GaAs методом сплавления.

Методом жидкостной эпитаксии могут быть получены $p-n$ структуры двух типов: 1) структуры, в которых все области выполнены из GaAs, полученного методом жидкостной эпитаксии; 2) структуры, в которых n -область выполнена из полупроводникового GaAs, полученного стехиометрическими методами, а p - и n -области изготовлены методом жидкостной эпитаксии.

Изготовление структур первого типа связано с определенными технологическими трудностями — в основном с необходимостью использования очень высоких температур кристаллизации (до 1200°C) из-за малых значений коэффициентов сегрегации «глубоких» примесей.

Структуры второго типа изготавливались [181] последовательным наращиванием слоев GaAs p - и n - типа проводимости на противоположные стороны подложки из полупроводникового GaAs ($\rho = 10^8$ Ом·см, легирующая примесь — хром). Толщина полупроводящей области после наращивания слоя p -GaAs регулировалась растворением подложки перед выращиванием слоя n -GaAs. Изготовленные на основе этих структур S -диоды имели следующие параметры: напряжение срыва — до 250 В; остаточное сопротивление после срыва — $0,1 \dots 1$ Ом; остаточное напряжение — $1,3 \dots 2,5$ В; время включения — $10^{-5} \dots 10^{-7}$ с; время восстановления — порядка нескольких микросекунд.

В $p-n$ структурах на основе GaAs во включенном состоянии наблюдается излучение, локализованное вблизи p - и n -областей, с энергией максимума, зависящей от уровня легирования p -GaAs. Так, при легировании германием ($p = 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) $h\nu_{\text{макс}} = 1,37$ эВ. Интенсивность рекомбинационного излучения линейно зависит от тока в диапазоне плотностей от $0,5$ до 10^4 А/см 2 .

Таким образом, рассмотренный прибор может использоваться в различных оптоэлектронных устройствах для генерации как электрических, так и оптических сигналов. В гл. 5 будет показано, что при использовании гетеропереходов в системе AlAs — GaAs при изготовлении S -диодов значительно расширяются функциональные возможности этих приборов и, следовательно, области их применения.

3.5. Диоды Ганна

В 1963 г. Ганн обнаружил [182], что приложение к однородному специально нелегированному кристаллу n -GaAs или n -InP постоянного электрического поля E_0 , большего некоторого критического значения, приводит к возникновению спонтанных периодических колебаний тока, протекающего через образец (рис. 64).

что связано с появлением отрицательного дифференциального сопротивления в вольт-амперной характеристике прибора. Величина порогового поля для GaAs составляла ~ 3 кВ/см. Затем этот эффект был обнаружен и исследован в ряде других полупроводниковых соединений: ZnSe, InP, CdTe, $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, InAs, InSb, характерной особенностью которых является «прямая» зонная структура.

Причины появления отрицательного дифференциального сопротивления в однородных образцах могут быть объяснены на основании механизма междолинного перехода [183, 184] на примере GaAs. В GaAs, кроме центрального «прямого» минимума в зоне проводимости, имеются также и боковые минимумы, отделенные от центрального энергетическим зазором $\Delta\mathcal{E} = 0.36$ эВ. Электроны в «прямом» минимуме имеют значительно меньшую эффективную массу и большую подвижность, чем электроны в не-прямом минимуме.

При увеличении приложенного к образцу внешнего электрического поля часть электронов приобретает энергию, превышающую $\Delta\mathcal{E}$, и переходит в «непрямой» минимум с большей эффективной массой и малой подвижностью. В результате такого перехода при некоторой пороговой величине поля у значительной части электронов резко снижается дрейфовая подвижность, сопротивление образца возрастает и на вольт-амперной характеристике появляется участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

Вследствие неоднородности объема материала электрическое поле может достигнуть пороговой величины только в локальной области образца. В пределах этой области скорость электронов уменьшается, что приводит к еще большему росту поля и образованию домена сильного поля. При этом, если напряжение на образце поддерживается постоянным, поле и дрейфовая скорость носителей вне домена будут уменьшаться. Равновесие наступит тогда, когда скорость движения домена окажется равной дрейфовой скорости электронов вне его.

При формировании домена благодаря уменьшению подвижности части электронов плотность тока через образец уменьшает-

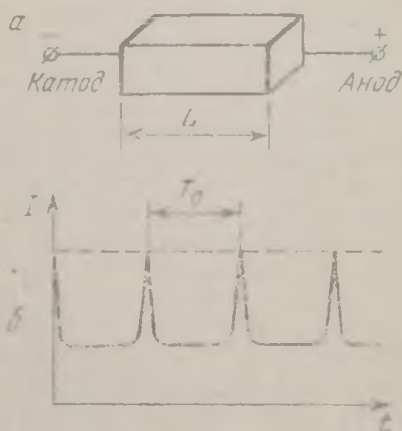


Рис. 64. Схематическое изображение диода Ганна (а) и зависимость протекающего через образец тока от времени (б).

ся, а при исчезновении домена у анода ток вновь возрастает до первоначальной величины, что приводит к формированию нового домена. В результате в цепи, содержащей такой образец, возникают периодические колебания тока с периодом $T_0 \approx L/v_D$, где L — толщина рабочей области диода (рис. 64), v_D — скорость домена (величина порядка 10^7 см/с). На основе диодов Ганна с $L = 10^{-2} \dots 10^{-3}$ см возможно построение широкополосных генераторов и усилителей СВЧ колебаний, работающих на частотах до $10^9 \dots 10^{10}$ Гц.

Основные требования к полупроводнику, используемому в ганновском генераторе, — однородность материала, низкий уровень легирования и высокая подвижность носителей тока. В случае n -GaAs концентрация носителей тока должна быть не более $10^{16} \dots 10^{17}$ см $^{-3}$, а подвижность не менее $(3 \dots 5) \cdot 10^3$ см 2 /В·с. В гл. 2 было показано, что n -GaAs с наибольшей подвижностью и наименьшей концентрацией носителей тока может быть получен методом жидкостной эпитаксии, и поэтому данный метод является наиболее перспективным для изготовления ганновских генераторов как на основе GaAs, так и на основе ряда других материалов.

Первоначальные конструкции диодов Ганна были предельно просты: на поверхности пластины из высокоомного n -GaAs ($\rho = 1 \dots 10$ Ом·см) наносились низкоомные омические контакты вплавлением олова, индия или сплава Au — Ge. Эти простейшие конструкции обладают рядом недостатков, главный из которых — трудность получения контактов с малым сопротивлением.

Проблема контактов является важной для любого полупроводникового прибора, однако она особенно важна для приборов типа диодов Ганна, работающих в условиях сильного электрического поля. Контакты могут сильно влиять на условия возникновения и тип неустойчивости в эффекте Ганна. Они оказывают также существенное влияние на основные параметры ганновских генераторов: к. п. д., мощность, срок службы и т. д. Именно с пробоем в приконтактных областях обычно связан преждевременный выход из строя генераторов Ганна. Поэтому более перспективными оказались диоды типа «сэндвич», в которых высокоомный активный слой отделен от контактов слоями низкоомного GaAs ($n^+ - n - n^+$ -структура).

Для увеличения рабочих частот генераторов Ганна до 10^{11} Гц необходимы структуры с толщиной высокоомного слоя порядка нескольких микрон, что становится возможным лишь при использовании методов эпитаксиального выращивания и, в частности, метода жидкостной эпитаксии.

Для получения $n^+ - n - n^+$ -структур с толщиной высокоомного слоя n -GaAs 5...10 мкм использовался [185] вертикальный вариант установки для эпитаксиального выращивания из раство-

ра-расплава (см. рис. 25). В тигле отдельно помещались два расплава галлия, насыщенного мышьяком: один для кристаллизации чистого слоя GaAs ($n=10^{15} \dots 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и другой, легированный Sn или Te, для выращивания слоя n^+ -GaAs с концентрацией носителей тока $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Расплавы и закрепленная на подвижном штоке подложка (пластина n -GaAs, $n=10^{18} \text{ см}^{-3}$) нагревались до температуры 800°C и выдерживались в токе водорода при этой температуре 12...14 ч. Затем подложка приводилась в контакт с нелегированным расплавом. Высокоомный слой GaAs толщиной 6 мкм с концентрацией носителей тока $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ получался при охлаждении системы на 1°C со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{ч}$, после чего подложка приводилась в контакт с сильнолегированным расплавом для наращивания слоя n^+ -GaAs толщиной 2...3 мкм. На основе полученных таким образом структур были изготовлены гайновские генераторы СВЧ, работающие в непрерывном режиме на частоте 20 ГГц с к. п. д. 2...3%.

Несмотря на то, что многие технологические и конструктивные проблемы еще не решены, приборы на основе эффекта Ганна уже вышли из стадии лабораторных разработок и нашли ряд важных промышленных применений. Гайновские генераторы СВЧ обеспечивают мощность в импульсном режиме от нескольких киловатт на частотах 10^9 Гц до долей ватта на частотах 10^{11} Гц (в непрерывном режиме работы выходная мощность примерно на два порядка ниже). При этом коэффициент полезного действия достигает 30%, а срок службы — десяти тысяч часов.

3.6. Источники спонтанного излучения

Основными материалами для источников спонтанного излучения (электролюминесцентных диодов) в настоящее время являются GaAs и GaP.

Электролюминесцентные диоды на основе GaAs

При смещении $p-n$ -перехода в пропускном направлении инжектированные носители рекомбинируют в самом переходе или в узкой области вблизи $p-n$ -перехода, определяемой длиной диффузионного смещения неосновных носителей тока. Рекомбинация носителей тока может сопровождаться либо передачей выделяющейся энергии решетке кристалла (безызлучательная рекомбинация), либо излучением квантов света

с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны полупроводника (излучательная рекомбинация).

Первый механизм рекомбинации характерен для «непрямых» полупроводников типа Ge и Si, так как межзонные излучательные переходы должны здесь сопровождаться излучением или поглощением фонона и являются маловероятными.

В «прямых» полупроводниках межзонные переходы сопровождаются излучением только фотона; вероятность излучательной рекомбинации в таких материалах выше, чем в «непрямых» полупроводниках. На основе $p-n$ -переходов в «прямых» полупроводниках возможно изготовление эффективных источников спонтанного и когерентного излучения. Основными достоинствами этого способа преобразования электрической энергии в световую являются:

- высокий коэффициент преобразования;
- малая инерционность (до 10^{-9} с);
- возможность эффективной модуляции интенсивности излучения;
- возможность изготовления источников с заданным спектральным составом излучения;
- малые размеры области излучения и самого прибора.

Наиболее важным параметром источников спонтанного излучения является внешний квантовый выход η , определяемый как отношение количества квантов света, вышедших из прибора, к количеству электронно-дырочных пар, прошедших через $p-n$ -переход. Основные пути увеличения внешнего квантового выхода:

- увеличение внутреннего квантового выхода η_0 излучательной рекомбинации (η_0 — отношение количества квантов света, генерированных в области $p-n$ -перехода, к общему количеству пар носителей тока, прошедших через $p-n$ -переход);

— уменьшение самопоглощения излучения при прохождении его от p — n -перехода до границы раздела кристалл — воздух;

— уменьшение внутреннего отражения лучей, падающих на границу раздела кристалл — воздух.

Внутренний квантовый выход и самопоглощение излучения определяются в основном способом изготовления p — n -перехода и материалами активной и пассивной области. Внутреннее отражение определяется геометрией диода, а также коэффициентом отражения лучей на границе кристалл — воздух и может быть значительно уменьшено изготовлением диодов специальной конструкции и нанесением на поверхность,

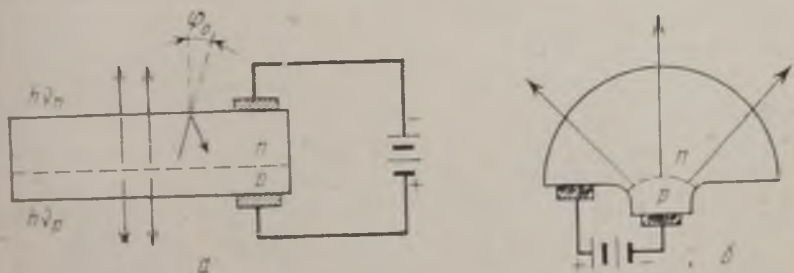


Рис. 65. Электролюминесцентные диоды с выводом излучения через p - и n -области плоской (а) и полусферической (б) конструкций.

через которую выводится излучение, просветляющих покрытий.

Лучи, падающие на границу раздела кристалл — воздух под углом, большим угла полного внутреннего отражения φ_0 , не могут выйти из кристалла и после нескольких отражений поглощаются в нем. Для границы GaAs — воздух $\varphi_0 = 16^\circ$. В диодах на основе GaAs плоской конструкции (рис. 65, а) при выводе излучения в одну сторону (через n - или p -область) из кристалла могут выйти лишь лучи, распространяющиеся внутри

угла $2\varphi_0 = 32^\circ$, что составляет менее 2% общего излучения, генерируемого в области $p-n$ -перехода. В электролюминесцентных диодах, выполненных в виде полусферы с $p-n$ -переходом небольшой площади в центре полусферы (рис. 65,б), на границу раздела под углом, меньшим φ_0 , падает 50% всего излучения, т. е. внешний квантовый выход в диодах полусферической формы может быть теоретически увеличен более чем в 25 раз по сравнению с плоской конструкцией.

Некоторые другие конструкции диодов, например параболическая, также позволяют уменьшить внутреннее отражение. Однако эти конструкции, так же, как и полусферическая, сложны в изготовлении. Более простым способом уменьшения внутреннего отражения является «просветление» поверхности, через которую выводится излучение. Обычно для этой цели используют согласующие покрытия из эпоксидных смол или легкоплавких стекол.

Наиболее эффективные источники спонтанного излучения в ближней инфракрасной области спектра изготовлены [186—188] на основе $p-n$ -переходов в GaAs при использовании метода жидкостной эпитаксии. Для лучшего понимания принципов конструирования электролюминесцентных диодов рассмотрим люминесцентные свойства GaAs и зависимость этих свойств от технологии его получения.

Люминесцентные свойства GaAs. Влияние параметров материала на эффективность излучательной рекомбинации в GaAs исследовалось методами фото-, катодо- и электролюминесценции. При использовании первых двух методов может быть значительно уменьшен эффект самопоглощения излучения по сравнению с методом электролюминесценции и получена прямая информация о внутренней квантовой эффективности материала.

Спектры катодо- и фотолюминесценции GaAs, как правило [189—193], состоят из ряда широких длинноволновых полос излучения и одной или нескольких более узких полос, энергия максимумов которых близка к значению ширины запрещенной зоны (рис. 66). Эти полосы излучения, в отличие от длинноволновых полос, часто называют «краевыми». Объектом изучения в боль-

шинстве работ, посвященных исследованию рекомбинационного излучения в GaAs, являются «краевые» полосы, что объясняется возможностью получения на них эффективного спонтанного излучения при малых уровнях инжекции и когерентного излучения при высоком уровне инжекции неосновных носителей тока.

Основные результаты исследований [189, 190, 194] спектров люминесценции и поглощения в зависимости от уровня легирования и метода изготовления GaAs *n*- и *p*-типа сводятся к следующему:

1. В GaAs *n*-типа при увеличении концентрации доноров край поглощения и положение максимума «краевой» полосы излучения сдвигаются в коротковолновую область от $h\nu_{\text{макс}} = 1,507$ эВ

Φ , отн. ед.

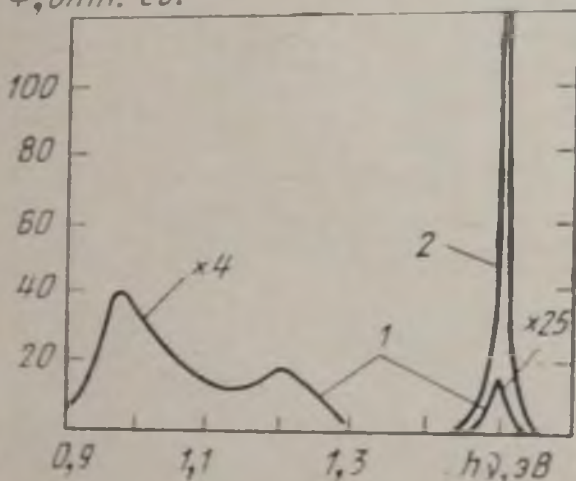


Рис. 66. Спектр фотолюминесценции *n*-GaAs (77 К):

1 — *n*-GaAs, полученный методом Чохральского; 2 — *n*-GaAs, полученный методом жидкостной эпитаксии.

Φ , отн. ед.

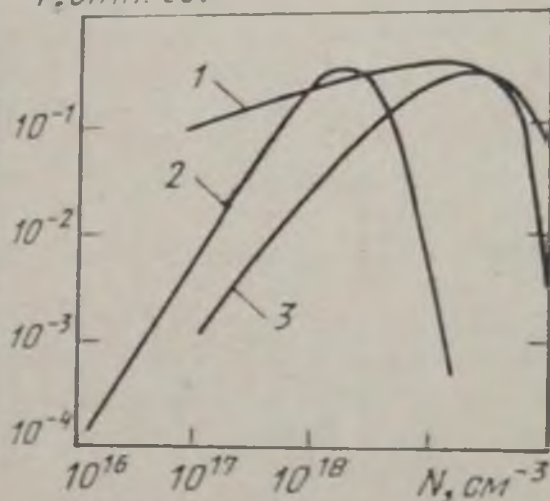


Рис. 67. Зависимость интенсивности люминесценции при 300 К от концентрации носителей тока в GaAs:

1 — *p*-GaAs, полученный методом жидкостной эпитаксии; 2 — *n*-GaAs, полученный из стехиометрических расплавов; 3 — *p*-GaAs, полученный из стехиометрических расплавов.

(77 К) при $n = 10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до 1,55...1,58 эВ при $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (легирующие примеси Te, S, Se), что объясняется «бурштейновским» заполнением зоны проводимости.

2. В GaAs *p*-типа при 77 К край поглощения и максимум «краевого» излучения расположены при энергиях меньших, чем ширина запрещенной зоны. При повышении уровня легирования в *p*-GaAs, в отличие от *n*-GaAs, происходит сдвиг края поглощения и максимума «краевой» полосы излучения в длинноволновую

область от $h\nu_{\text{макс}} = 1,48$ эВ (77 К) при $p = 10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до 1,45 эВ при $p = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (легирующие примеси Zn, Cd). Такое смещение может быть объяснено сужением запрещенной зоны p -GaAs, вызванным присутствием больших концентраций акцепторов.

3. В зависимости интенсивности фото- (катодо)-люминесценции p - и n -типа от уровня легирования имеется максимум при некотором оптимальном уровне легирования (рис. 67).

Резкое падение эффективности при сильном легировании связано с образованием центров безызлучательной рекомбинации. Эти центры могут быть образованы группами примесей, вакансий или комплексами вакансия — примесь, и их плотность возрастает с увеличением уровня легирования материала.

Снижение интенсивности люминесценции при концентрации носителей, меньшей оптимальной, в кристаллах, полученных из стехиометрических расплавов, можно объяснить наличием в этом материале большого количества центров безызлучательной рекомбинации. Так как вероятность излучательных переходов в первом приближении пропорциональна концентрации основных носителей, то при уменьшении уровня легирования вероятность безызлучательных переходов увеличивается, а интенсивность люминесценции падает.

При получении GaAs методом жидкостной эпитаксии число центров безызлучательных переходов (вакансий галлия или комплексов примесь — вакансия) снижается за счет избытка галлия в расплаве и более равновесных условий кристаллизации (низкие температуры и скорости кристаллизации), чем при получении GaAs из стехиометрических расплавов. Снижение центров безызлучательной рекомбинации в эпитаксиальном GaAs приводит к более пологой зависимости интенсивности люминесценции от концентрации в области низких концентраций. При этом интенсивность люминесценции эпитаксиального GaAs в области концентраций $10^{16} \dots 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ на один-два порядка выше, чем GaAs, полученного стехиометрическим методом.

Для получения эпитаксиальных слоев n -GaAs в качестве легирующих примесей обычно используются Te, S, Se, Sn. При высоких уровнях легирования ($n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в спектрах фотолюминесценции эпитаксиального n -GaAs появляются длинноволновые полосы, интенсивность которых нарастает с увеличением концентрации доноров [194, 195]. Положение максимума этих полос такое же, как и в n -GaAs, полученном стехиометрическими методами, и составляет при 77 К 1,2 эВ для Te, S, Se и 1,3 эВ для Sn. Отличие в положении длинноволновых полос при легировании элементами VI и IV групп таблицы Д. И. Менделеева объясняется различием механизмов образования глубоких центров рекомбинации. Для олова этот эффект может быть связан с тем,

что часть атомов примеси становится в решетке GaAs на места мышьяка, а для элементов VI группы — с тем, что часть атомов примесей образуют нейтральные комплексы, например $\text{Ga}_2 \text{V}_{\text{Ga}} \text{Te}_3$, где V_{Ga} — вакансия галлия в решетке GaAs.

В качестве акцепторных примесей при изготовлении $p-n$ -переходов методом жидкостной эпитаксии используются Zn, Ge, Si. Цинк образует в GaAs мелкий акцепторный уровень на расстоянии $\sim 0,03$ эВ от вершины валентной зоны. В спектрах фотолюминесценции эпитаксиальных слоев p -GaAs, легированных цинком ($p=10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$) имеется лишь одна «краевая» полоса излучения с энергией максимума 1,47...1,48 эВ (77 К). Интенсивность «краевой» полосы слабо зависит от концентрации цинка и снижается лишь при концентрациях, больших 10^{19} см^{-3} .

Германий в GaAs является амфотерной примесью. При стехиометрическом соотношении компонентов в расплаве германий — донор. Однако уже при небольшом уменьшении концентрации мышьяка в расплаве (меньше 40 ат.%) и кристаллизации GaAs из избытка галлия германий — акцептор, т. е. в этих условиях германий в решетке GaAs занимает преимущественно места мышьяка. В спектрах фотолюминесценции эпитаксиальных слоев, полученных при температурах кристаллизации 900...700 °C [196], основной по интенсивности является полоса излучения с максимумом при 1,467...1,475 эВ.

Кремний в GaAs является также амфотерной примесью. При выращивании из стехиометрических расплавов кремний — донор. Акцептором кремний становится при температурах кристаллизации, меньших 900...820 °C. В работах [197, 198] исследовались спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных из избытка галлия с добавкой кремния (0,6...10 ат.%) при охлаждении расплава в интервале температур 750...650 °C. При низких уровнях легирования ($p < 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) положение максимума «краевого» излучения (1,48 эВ при 77 К и 1,4 эВ при 300 К) почти не зависит от концентрации кремния. С увеличением уровня легирования до 10^{18} см^{-3} наблюдается сильное смещение полосы излучения в область меньших энергий до $\sim 1,3$ эВ при 77 и 300 К, что объясняется [197] возникновением в запрещенной зоне GaAs протяженных «хвостов» плотности состояний вследствие увеличения степени самокомпенсации материала. Как будет показано ниже, эта особенность поведения кремния в GaAs используется при изготовлении эффективных источников спонтанного излучения.

Прежде чем перейти к описанию технологии изготовления электролюминесцентных структур, остановимся на некоторых особенностях инжекционного метода возбуждения рекомбинационного излучения в полупроводниках (на примере GaAs), играющих важную роль в источниках спонтанного излучения.

Первая очевидная особенность такого рода, относящаяся к $p-n$ -переходам во всех полупроводниках, заключается в том, что источником излучения может быть как p -, так и n -область перехода, причем спектральный состав излучения, генерируемого различными областями, может быть различен. В соответствии с этим различными могут быть также и условия вывода излучения из активной области.

$\alpha, \text{см}^{-1}; \Phi, \text{отн. ед.}$

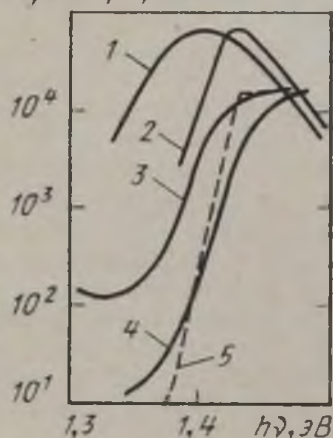


Рис. 68. Спектральные зависимости (300 К) от носительной интенсивности люминесценции (Φ) и коэффициента поглощения (α) в n - и p -GaAs ($n=10^{18} \text{ см}^{-3}$, $p=10^{19} \text{ см}^{-3}$):

1 — спектр фотолюминесценции p -GaAs; 2 — то же для n -GaAs; 3 — спектральная зависимость α в p -GaAs; 4 — то же в n -GaAs; 5 — то же в чистом n -GaAs.

Необходимость учитывать эффекты, связанные с самопоглощением наиболее коротковолновой части излучения, является другой важной особенностью спектров электролюминесценции $p-n$ -переходов. В электролюминесцентных диодах на основе $p-n$ -переходов, полученных методом диффузии Zn в GaAs ($n=10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$) или методом жидкостной эпитаксии при легировании «мелкими» донорными или акцепторными примесями, коротковолновая часть излучения, генерируемого в $p-n$ -переходе, находится в области сильного «краевого» поглощения материалов пассивных областей (рис. 68). Это приводит к потере части излучения в объеме кристалла и к уменьшению внешнего квантового выхода. В диодах, изготовленных на основе диффузионных $p-n$ -переходов в GaAs, при внутреннем квантовом выходе, близком к 100%, максимальное полученное значение внешнего квантового выхода при 300 К не превышает 1% в диодах плоской конструкции и порядка 7% [199] в диодах, выполненных в виде полусферы.

В гл. 5 будут рассмотрены структуры с гетеропереходами, в которых для уменьшения самопоглощения вывод «краевого» излучения осуществляют через материал с большей шириной запрещенной зоны, чем материал активной области. В структурах с гомо- $p-n$ -переходами самопоглощение можно значительно снизить, осуществляя сдвиг энергии максимума излучения, генерируемого $p-n$ -переходом, в область меньших энергий.

В спектрах электролюминесценции сильнолегированных $p-n$ -переходов, полученных некоторыми способами, например диффузией цинка в n -GaAs ($n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$), при пониженных температурах, как правило [200—202], наблюдаются «движущиеся» полосы излучения, положение максимума которых зависит от величины прямого смещения, приложенного к $p-n$ -переходу. В работах [200—202] было показано, что основной причиной смещения максимума «краевого» излучения в длинноволновую область является возникновение в запрещенной зоне GaAs протяженных «хвостов» плотности состояний вследствие образования в области $p-n$ -перехода при его изготовлении сильно компенсированной области. Эта особенность поведения $p-n$ -переходов — смещение энергии максимума «краевого» излучения в длинноволновую область в структурах с активной областью, выполненной из компенсированного материала, — используется в источниках спонтанного излучения для увеличения внешнего квантового выхода за счет уменьшения эффекта самопоглощения.

Изготовление и свойства электролюминесцентных диодов на основе GaAs. При изготовлении структур методом жидкостной эпитаксии компенсированный материал в области $p-n$ -перехода может быть получен двумя способами: 1) одновременным добавлением в расплав донорной и акцепторной примесей, например германия и теллура; 2) легированием амфотерной примесью (кремнием).

В работе [203] для получения компенсированного p -GaAs в расплав, из которого кристаллизовался эпитаксиальный слой, одновременно добавлялся германий (акцепторная примесь) и теллур (донорная примесь). В качестве подложек использовался n -GaAs ($n = 5 \cdot 10^{15} \dots 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Концентрация акцепторов в слое поддерживалась постоянной ($N_a = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), а концентрация доноров варьировалась в пределах $10^{16} < N_d < 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

При легировании слоя только германием в спектре электролюминесценции энергия максимума излучения составляла 1,37 эВ (300 К). При добавлении в расплав теллура полоса излучения в спектрах электро- и фотолюминесценции сдвигалась в длинноволновую область вплоть до 1,33 эВ при максимальной компенсации

в эпитаксиальном слое ($N_d \approx N_a$). Одновременно со сдвигом полосы наблюдалось резкое (приблизительно на порядок) увеличение интенсивности электролюминесценции. Поскольку при этом интенсивность фотолюминесценции эпитаксиального слоя остается практически постоянной, наблюдаемое увеличение внешнего квантового выхода при добавлении теллура происходит благодаря уменьшению самопоглощения излучения при прохождении его через кристалл.

Источники спонтанного излучения с наибольшим значением внешнего квантового выхода изготовлены [186—188] на основе структур с активной областью, легированной кремнием. При выращивании кристаллов GaAs из стехиометрических расплавов большая часть атомов кремния располагается в кристаллической решетке на местах галлия, образуя мелкие донорные центры. При легировании GaAs кремнием в процессе выращивания из расплавов, обогащенных галлием, кремний может замещать в решетке атомы мышьяка, создавая акцепторные центры [186, 197]. Снижение температуры приводит к уменьшению количества мышьяка, растворенного в галлии, что вызывает уменьшение отношения числа атомов кремния, находящихся на местах галлия, к числу атомов кремния, находящихся на местах мышьяка. Эта особенность поведения кремния используется для получения $p-n$ -переходов, в которых p - и n -области легированы кремнием. Как видно из рис. 69, при охлаждении расплава галлия, насыщенного мышьяком с добавкой кремния в количестве нескольких атомных процентов, сначала кристаллизуется слой n -GaAs (интервал составов — АВ), а затем слой p -GaAs (интервал ВС).

Структуры для электролюминесцентных диодов изготавливались [187, 188] следующим образом. В графитовом контейнере помещались отдельно монокристаллическая пластина из GaAs ($n = (1...3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и навеска галлия с добавлением кремния в количестве

0,2...3,0 ат. %. Для насыщения раствора мышьяком в навеску помещался также GaAs. Система нагревалась до температуры порядка 900°C, расплав приводился в контакт с подложкой, после чего охлаждался со скоростью 0,5...5°C/мин до температуры 750...800°C и в режиме выключенной печи до комнатной

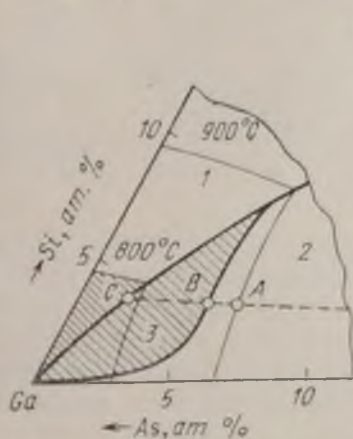


Рис. 69. Галлиевый угол тройной диаграммы состояния Ga—As—Si:

1 — область расплавов, обогащенных кремнием; 2 — область кристаллизации *n*-GaAs; 3 — область кристаллизации *p*-GaAs (заштрихованная область).

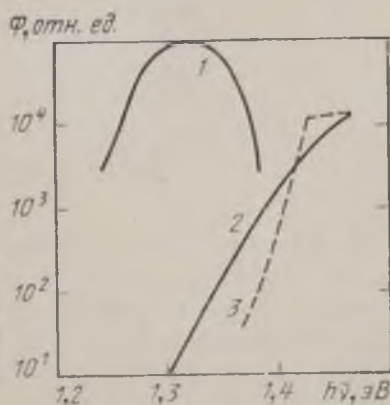


Рис. 70. Спектр электролюминесценции (1) *p-n*-перехода с *p*- и *n*-областями, легированными кремнием, и спектральное распределение коэффициента поглощения α в эпитаксиальном GaAs, легированном кремнием (2) и в нелегированном GaAs (3).

температуры. Сначала на подложке *n*-GaAs кристаллизовался слой *n*-GaAs толщиной 50 мкм, а затем слой *p*-GaAs (50...70 мкм). К полученным структурам приготавливались омические контакты: сплошной к *p*-типу и полосковый или точечный к *n*-типу. Излучение выводилось через *n*-GaAs.

Характерной особенностью спектров электролюминесценции (рис. 70) полученных таким образом диодов

является существенный сдвиг максимума «краевого» излучения в длинноволновую область (до 1,28 эВ при 300 К). Этот сдвиг связан с образованием в области $p-n$ -перехода сильно компенсированного GaAs с протяженными «хвостами» плотности состояний в запрещенной зоне [197]. Уменьшение энергии излучения сопровождается сдвигом в длинноволновую область и края поглощения GaAs, легированного кремнием (рис. 70). Однако коэффициент поглощения на длине волны излучения ($\sim 1,3$ эВ) не превышает 100 см^{-1} , т. е. α приблизительно на порядок меньше, чем в структурах с некомпенсированной активной областью (ср. рис. 68.)

Благодаря уменьшению самопоглощения и уменьшению вероятности безызлучательной рекомбинации вследствие локализации электрона и дырки в «хвостах» плотности состояний, в электролюминесцентных диодах на основе GaAs, легированного кремнием, были получены [187, 188] рекордные значения внешнего квантового выхода: 4...6% в диодах плоской конструкции и 28...32% в диодах, выполненных в виде полусферы.

Основным недостатком электролюминесцентных диодов с компенсированной активной областью является их относительно большая инерционность. Время спада интенсивности, определенное по уровню 0,9...0,1 от стационарного значения интенсивности, находится в пределах от десятых долей микросекунды до нескольких микросекунд.

Электролюминесцентные диоды на основе структур с гетеропереходами, как будет показано в гл. 5, обладая достоинствами рассмотренных светодиодов (вывод излучения без самопоглощения), имеют значительно меньшую инерционность и являются более перспективными для применения в быстродействующих системах оптической передачи и обработки информации.

Использование широкозонных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и твёрдых растворов на их основе позволяет получать источники спонтанного и когерентного излучения в видимой области спектра.

Электролюминесцентные диоды на основе GaP при 300 К имеют наибольшее значение внешнего квантового выхода в красной ($\eta=7\%$) и зеленой ($\eta=0,6\%$) областях спектра. Максимум зеленой полосы излучения ($h\nu\approx 2,2$ эВ) находится в области максимальной спектральной чувствительности глаза. Это делает светодиоды на основе GaP особенно перспективными для применения в различных индикаторных устройствах.

GaP имеет «непрямую» структуру зон ($\mathcal{E}_g=2,25$ эВ, 300 К), и поэтому собственное (экситонное) излучение в GaP должно сопровождаться испусканием или поглощением фононов. Поскольку даже самые чистые и совершенные кристаллы GaP имеют относительно высокий уровень неконтролируемых примесей, собственное излучение в GaP наблюдается крайне редко. Основным же механизмом излучательной рекомбинации в GaP является рекомбинация с участием примесных состояний.

Примеси VI группы замещают в решетке GaP фосфор и являются однократно заряженными донорами. Энергия ионизации этих примесей уменьшается с увеличением атомного номера примеси: кислород ($\mathcal{E}_d=896$ мэВ), сера (104 мэВ), селен (102 мэВ) теллур (90 мэВ).

Примеси II группы — цинк ($\mathcal{E}_a=62$ мэВ), кадмий (95 мэВ), марганец (53 мэВ), бериллий (56 мэВ) — замещают в решетке атомы галлия и являются однократно заряженными акцепторами.

Примеси IV группы (Si, Ge) могут замещать в решетке GaP атомы галлия или фосфора, т. е. могут быть как донорами, так и акцепторами: кремний ($\mathcal{E}_d=82$ мэВ, $\mathcal{E}_a=203$ мэВ), германий ($\mathcal{E}_d=310$ мэВ,

$\mathcal{E}_a = 300$ мэВ); олово в GaP — мелкий донор ($\mathcal{E}_d = 58$ мэВ), а углерод — мелкий акцептор ($\mathcal{E}_a = 48$ мэВ).

Примеси V группы (N, Bi) могут замещать в решетке атомы фосфора, образуя нейтральные центры, изоэлектронные (по числу внешних электронов) основному атому фосфора. В запрещенной зоне фосфида галлия этим центрам соответствуют уровни с энергией 8 мэВ для азота и 38 мэВ для висмута.

Введением в GaP примесей, дающих в запрещенной зоне уровни с различной энергией ионизации, можно управлять спектральным составом рекомбинационного излучения в диапазоне от зеленой до ближней инфракрасной областей спектра.

Трудность управления спектральным составом излучения светодиодов заключается в том, что рекомбинация носителей происходит в очень неоднородной области $p-n$ -перехода, где на расстоянии нескольких микрон имеются области с различным уровнем легирования как донорными, так и акцепторными примесями. При пропускании тока в прямом направлении рекомбинация инжектированных носителей может происходить как в n -, так и в p -областях $p-n$ -перехода. Поэтому полное понимание спектров электролюминесценции в красной и зеленой областях спектра стало возможным лишь в результате исследования фото- и катодолуминесценции однородно легированного GaP и сопоставления спектров излучения при различных методах возбуждения.

Источники красного излучения. Электролюминесцентные диоды на основе GaP с наибольшим значением внешнего квантового выхода в красной области спектра были получены на основе структур с p -областью, одновременно легированной цинком и кислородом [204—206].

Максимум излучательной рекомбинации через примесные уровни, образованные комплексами $Zn-O$,

находится при $h\nu = 1,78$ эВ (300 К). Поскольку рекомбинация идет через глубокие уровни, самопоглощение излучения при прохождении его внутри кристалла практически отсутствует (рис. 71), и внешний кванто-

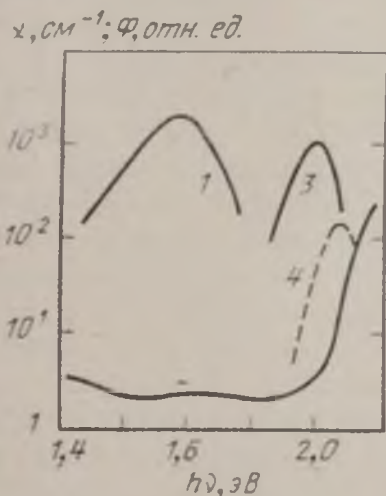


Рис. 71. Спектральное распределение электролюминесценции и коэффициента поглощения α в электролюминесцентных структурах на основе GaP:

1 — спектр ЭЛ структуры с p -областью, легированной цинком и кислородом; 2 — спектральное распределение α в p -GaP, легированном цинком и кислородом; 3 — спектр ЭЛ структуры с p - и n -областями, легированными азотом; 4 — спектральное распределение α в n -GaP, легированном азотом ($N = 10^{19}$ см $^{-3}$).

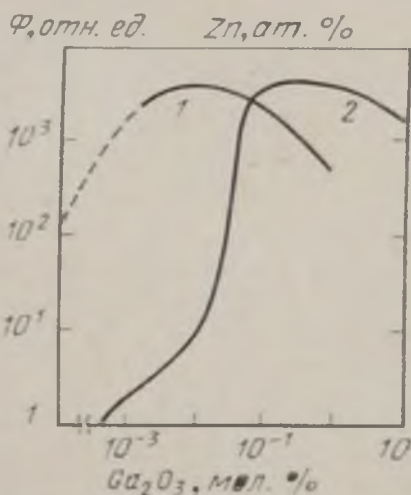


Рис. 72. Зависимость интенсивности фотолюминесценции кристаллов GaP от концентрации Ga $_2$ O $_3$ (1) и Zn (2) в расплаве при фиксированных концентрациях:

1 — 0,1 ат. % Zn;
2 — 0,01 мол. % Ga $_2$ O $_3$.

вый выход определяется только величиной внутреннего квантового выхода и внутренним отражением лучей на границе раздела кристалл — воздух.

Светодиоды с наибольшим значением внешнего квантового выхода (7,2%) при комнатной температуре были изготовлены [206] на основе структур, полученных методом жидкостной эпитаксии.

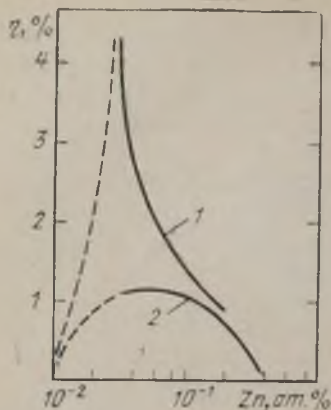


Рис. 73. Зависимость внешнего квантового выхода в «красных» светодиодах на основе GaP от концентрации цинка в расплаве для структур, прошедших термообработку (1) и полученных без термообработки (2).

Сначала на подложку n -GaP ($n=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) из раствора фосфора в расплаве галлия с добавкой 0,015 ат. % Те наращивался слой n -GaP с концентрацией носителей $(4 \dots 9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Затем при температуре 1060°C осуществлялась кристаллизация слоя p -GaP. Легирование p -слоя цинком и кислородом осуществлялось введением в расплав цинка и Ga_2O_3 .

Оптимальные концентрации Zn и Ga_2O_3 были найдены при изучении эффективности излучательной рекомбинации по данным электро- и фотolumинесценции. По результатам исследования фотolumинесценции

[207] было установлено, что наибольший внутренний квантовый выход имеют кристаллы, выращенные из расплава галлия с добавлением: Zn — больше 0,1 ат. % (1), Ga_2O_3 — порядка 10^{-2} мол. % (2) (рис. 72). Однако при измерении электролюминесценции было найдено, что внешний квантовый выход увеличивается с увеличением концентрации Ga_2O_3 в расплаве вплоть до 1,0 мол. %, а оптимальная концентрация цинка в расплаве порядка (0,03...0,05) ат. % (рис. 73). Это различие в значениях оптимальных концентраций примесей, определенных по данным электро- и фотolumинесценции, связано с особенностью инжекционного метода возбуждения излучательной рекомбинации, так как на величину внешнего квантового выхода светодиода оказывает влияние не только

степень легирования n - и p -областей, но и распределение концентрации в области p — n -перехода.

Подтверждением этого является сильная зависимость значения внешнего квантового выхода светодиодов от термообработки структур (рис. 73), изменяющей концентрационный профиль вблизи p — n -перехода и уменьшающей концентрацию центров безызлучательной рекомбинации. Диоды, изготовленные на основе структур, не прошедших термообработку, имели максимальное значение внешнего квантового выхода порядка 1%. После двухстадийного отжига эпитаксиальных структур (5 ч при 600 °С и 17 ч при 500 °С) внешний квантовый выход возрастал в 3...4 раза (рис. 73). Интенсивность красной полосы излучения линейно зависит от тока через диод до плотностей тока 1 А/см², а при дальнейшем увеличении тока насыщается. Яркость светодиодов на основе GaP с внешним квантовым выходом порядка нескольких процентов при плотностях тока 1,2...2,0 А/см² достигает 1000 нит. Характерные времена нарастания и спада интенсивности излучения в красной полосе — порядка 20 нс.

Источники зеленого излучения. Основными механизмами излучательной рекомбинации в зеленой области спектра в GaP является межпримесная рекомбинация с участием доноров и акцепторов (при пониженных температурах) и рекомбинация с участием экситонов, связанных на изоэлектронных примесях.

«Межзонная» рекомбинация в GaP, как уже отмечалось выше, может происходить с участием экситона, с испусканием или поглощением фононов. Вследствие значительной концентрации неконтролируемых примесей в GaP вероятность «межзонной» излучательной рекомбинации относительно мала.

Несовершенство кристалла и неконтролируемые примеси оказывают такое же влияние и на интенсивность донорно-акцепторной полосы и полосы излуче-

ния связанного экситона, так как основные неконтролируемые примеси (кислород и кремний) и дефекты кристалла образуют глубокие примесные уровни, рекомбинация через которые сопровождается излучением в красной и желто-красной областях спектра или идет безызлучательно.

Было установлено [103], что при комнатной температуре наибольшая эффективность излучения в зеленой области спектра имеет место при рекомбинации экситона, связанного на изоэлектронной примеси — азоте. Электролюминесцентные диоды с наибольшим значением внешнего квантового выхода в зеленой области спектра изготавливались [104] на основе структур, полученных методом жидкостной эпитаксии, в которых *p*- и *n*-области были легированы азотом. Для получения структур использовался горизонтальный вариант установки для кристаллизации слоев методом жидкостной эпитаксии. Процесс проводился в среде водорода в контейнере из пироуглерода.

Структуры изготавливались либо наращиванием слоя *p*-GaP, легированного азотом, на подложке *n*-GaP, полученной кристаллизацией из раствора фосфора в расплаве галлия, легированного азотом, либо последовательным наращиванием двух слоев GaP *n*- и *p*-типа проводимости, легированных азотом до концентрации $(5 \dots 9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Легирование эпитаксиальных слоев азотом осуществлялось пропусканием над расплавом при температурах 1050...1090 °C газообразного аммиака, при разложении которого образуется атомарный азот.

Легирование нейтральной изоэлектронной примесью (азотом) при получении электролюминесцентных структур должно сопровождаться легированием мелкими донорными примесями (S, Te) для получения слоев *n*-типа и мелкими акцепторными примесями (Zn) для получения *p*-GaP. Максимальная эффективность излучательной рекомбинации была получена

в диодах, изготовленных на основе структур с n -областью, легированной серой ($n=10^{17}$ см $^{-3}$) и p -областью, легированной цинком ($p=5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$).

Из исследования зависимости внешнего квантового выхода η светодиодов от концентрации азота в n -области было найдено, что η возрастает примерно в 5 раз при увеличении концентрации азота от $4 \cdot 10^{18}$ до $8 \cdot 10^{18}$ и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации азота. Причиной снижения η является усиление самопоглощения излучения при увеличении концентрации азота (рис. 71). Так, если в чистом GaP коэффициент поглощения при $h\nu=2,2$ эВ порядка $(3 \dots 5)$ см $^{-1}$, то в GaP с концентрацией азота 10^{19} см $^{-3}$ $\alpha \approx 50$ см $^{-1}$.

Существенное увеличение внешнего квантового выхода в источниках зеленого излучения, так же, как и в источниках красного излучения, наблюдалось после термообработки структур. Так, после получасового прогрева структур при $T=625^\circ\text{C}$ внешний квантовый выход увеличивается в $1,5 \dots 3$ раза.

Наибольшее значение внешнего квантового выхода ($\eta=0,6\%$ при плотности тока через диод $j=80$ А/см 2) было получено в диодах, изготовленных на основе структур, в которых в качестве подложек использовались выращенные из раствора-расплава чешуйки n -GaP, легированного азотом.

Методом последовательного наращивания слоев n - и p -GaP, легированных азотом, были изготовлены светодиоды с $\eta=0,34\%$ при $j=200$ А/см 2 . Эти значения η получены в диодах с покрытием из эпоксидной смолы, уменьшающим внутреннее отражение на границе раздела кристалл — воздух.

3.7. Инжекционные лазеры

Вынужденное излучение в полупроводниках можно получить при создании инверсной населенности носителей тока — такого распределения электронов по

энергиям, при котором вероятность заполнения электронами дна зоны проводимости больше вероятности их нахождения вблизи вершины валентной зоны. Такое состояние электронно-дырочной плазмы (состояние с отрицательной температурой) является неравновесным и может быть получено в полупроводнике благодаря относительно большим временам жизни возбужденных носителей тока в разрешенных зонах.

Основными методами получения инверсной населенности носителей в полупроводниках являются: метод оптической накачки; возбуждение пучком быстрых электронов; инжекция носителей $p-n$ -переходом. Наибольшее распространение, благодаря удобству в эксплуатации и высокой эффективности, получили инжекционные лазеры.

Впервые инжекционные лазеры были созданы [209—212] на основе GaAs после предложения [213] использовать для этой цели $p-n$ -переходы с вырожденными p - и n -областями (рис. 74). При достаточно большом напряжении, приложенном в пропускном направлении, вблизи $p-n$ -перехода образуется узкая (порядка нескольких микрои) область с инверсной населенностью носителей тока (область d , рис. 74,б). При осуществлении обратной связи с помощью резонатора типа Фабри—Перо с плоскостями зеркал резонатора, перпендикулярными плоскости $p-n$ -перехода (рис. 74,в), в такой системе можно получить когерентное излучение с энергией, определяемой шириной запрещенной зоны полупроводника.

Основными достоинствами инжекционных лазеров являются:

1. Высокая эффективность. В некоторых полупроводниках с «прямой» структурой зон, например в GaAs, внутренний квантовый выход близок к 100%. В инжекционных лазерах удается значительно снизить потери при выводе излучения из кристалла по сравнению с источниками спонтанного излучения и увеличить

благодаря этому внешний квантовый выход при комнатной температуре до 70% [214] (инжекционные гетеролазеры).

2. Малые размеры активной области и самого прибора. В полупроводниковых лазерах используются переходы между полосами разрешенных состояний

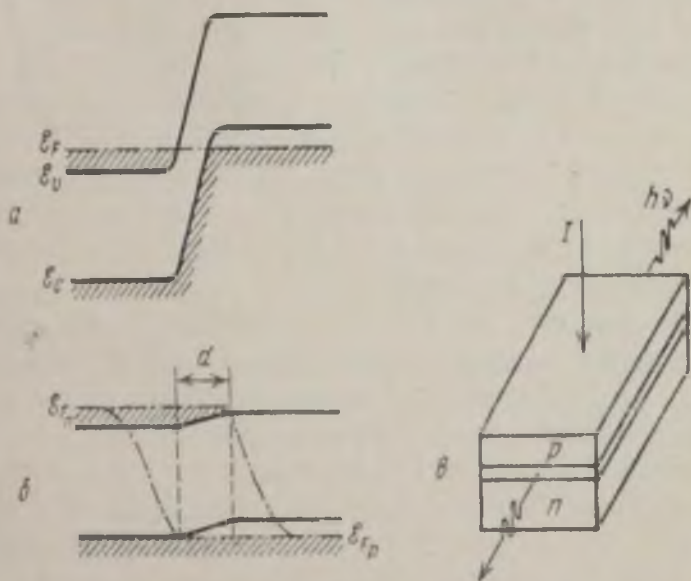


Рис. 74. Инжекционный лазер на основе гомо- $p-n$ -перехода:

а) энергетическая диаграмма при отсутствии смещения; б) то же в режиме генерации с приложенным в пропускном направлении напряжением (d — область с инверсной населенностью); в) схематическое изображение лазера.

с высокой плотностью состояний, обеспечивающей значительный коэффициент усиления, достаточный для компенсации потерь на длине в несколько микрон [333]. Это обеспечивает исключительную компактность полупроводниковых лазеров по сравнению с лазерами других типов — газовыми, твердотельными.

3. Механическая прочность. Зеркала, образующие резонатор типа Фабри—Перо, являются составной частью лазера и получают обычно скалыванием кристалла по плоскостям наименьшей спайности.

4. Гибкость в эксплуатации. Накачка лазеров может осуществляться постоянным током. При этом возможна эффективная модуляция когерентного излучения по амплитуде, частоте и спектральному положению полосы излучения.

В гл. 5 будут рассмотрены инжекционные лазеры на основе гетеропереходов в системе $\text{AlAs} - \text{GaAs}$, в которых более чем на порядок уменьшены пороговые плотности тока при комнатной температуре (до 600 А/см^2), и значительно увеличен внешний квантовый выход (до 70%) по сравнению с лазерами на основе гомо- $p - n$ -переходов в GaAs . Поэтому в данном разделе будут рассмотрены только особенности изготовления лазеров на основе гомопереходов методом жидкостной эпитаксии.

Основными методами получения вырожденных $p - n$ -переходов для инжекционных лазеров являются: метод диффузии; метод жидкостной эпитаксии; комбинированный эпитаксиально-диффузионный метод. Впервые метод жидкостной эпитаксии для изготовления лазеров был использован в работе [5]. На подложке $p\text{-GaAs}$ ($p = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, легирующая примесь — цинк) методом охлаждения насыщенного мышьяком расплава галлия с добавкой теллура 0,1 ат. % осуществлялась кристаллизация эпитаксиального слоя $n\text{-GaAs}$. На основе полученных таким образом эпитаксиальных структур изготавливались лазерные диоды (рис. 74, в). В качестве зеркал резонатора типа Фабри — Перо использовались механически полированные или сколотые грани кристалла. Пороговые плотности тока в первых лазерах на основе GaAs были порядка 10^3 А/см^2 при 77 К и 10^5 А/см^2 при 300 К.

В дальнейшем при исследовании инжекционных лазеров было установлено [215, 216], что для снижения пороговых плотностей тока при комнатной температуре необходимо осуществлять высокий уровень легирования n - и p -областей и специальную термообработку

эпитаксиальных структур. Так, инжекционные лазеры с пороговой плотностью тока 300 А/см^2 при 77 К и $30\,000 \text{ А/см}^2$ при 300 К были изготовлены [216] на основе $p-n$ -переходов, полученных эпитаксиальным наращиванием при $T=850 \dots 750^\circ\text{С}$ сильнолегированного слоя $n^+\text{-GaAs}$ ($n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$) на подложке из $p^+\text{-GaAs}$ ($p > 10^{19} \text{ см}^{-3}$, Zn). Термообработка полученных структур осуществлялась при температуре 950°С в течение четырех часов. В результате такой термообработки распределение примесей вблизи $p-n$ -перехода становилось более плавным, а $p-n$ -переход смещался в эпитаксиальный слой на глубину $\sim 1 \text{ мкм}$ относительно границы раздела подложка — слой.

Основными факторами, приводящими к улучшению параметров лазеров на основе полученных таким образом структур, являются:

- смещение активной области относительно дефектной границы подложка — слой;

- смещение активной области в материал, полученный методом жидкостной эпитаксии и имеющий большее значение внутреннего квантового выхода излучательной рекомбинации;

- возникновение при отжиге тонкого компенсированного слоя, способствующего лучшему ограничению области рекомбинации инжектированных носителей.

В лазерах с наиболее низким порогом генерации при комнатной температуре, как правило, наблюдается [217, 218] существенный (до $1,35 \text{ эВ}$) сдвиг энергии когерентного излучения в длинноволновую область. Такой сдвиг связан с образованием протяженных «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне компенсированного GaAs. Образование «хвостов» состояний оказывает сильное влияние на температурную зависимость $j_{\text{пор}}$. В сильно компенсированных материалах протяженные «хвосты» приводят к очень пологой температурной зависимости $j_{\text{пор}}$ и к уменьшению $j_{\text{пор}}$ при высоких температурах.

Очевидно, что кроме образования «хвостов», на температурную зависимость влияет также распределение примесей в $p-n$ -переходах. Во всех структурах с низким порогом генерации при комнатной температуре концентрация дырок ($N_a - N_d$) на некотором расстоянии от $p-n$ -перехода более или менее быстро возрастает, т. е. имеется структура типа $p^+ - p - n^+$. Дополнительный скачок потенциала на $p^+ - p$ -переходе приводит к улучшению пространственного ограничения инжектированных электронов при больших прямых смещениях и к уменьшению порога генерации.

Несмотря на существенное улучшение параметров инжекционных лазеров на основе гомопереходов по сравнению с первыми образцами, пороговые плотности тока ($j_{\text{пор}} = 2 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$) слишком велики для получения режима непрерывной генерации при комнатной температуре. Как будет показано в гл. 5, непрерывная генерация при 300 К была получена в лазерах на основе гетеропереходов с пороговой плотностью тока $(1 \dots 2) \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$.

Максимальная температура непрерывного режима работы в лазерах с гомопереходами в GaAs — 200 К [219]. При 77 К наибольшая импульсная выходная мощность $\sim 100 \text{ Вт}$ [220], а мощность излучения в режиме непрерывной генерации порядка 1 Вт.

Кроме GaAs для изготовления инжекционных лазеров наибольшее распространение получили следующие полупроводниковые соединения типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$: InP — длины волн когерентного излучения 0,89 и 0,91 мкм [221]; GaSb — 1,6 мкм [222], InAs — 3,0...3,2 мкм [223], InSb — 4,8...5,2 мкм [222], а также твердые растворы между этими соединениями.

На основе $p-n$ -переходов в твердых растворах $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ [224, 335, 336], $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [225, 226], $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ [227] с «прямыми» составами были изготовлены источники когерентного излучения в видимой (красной) области спектра. Особый интерес представ-

ляют твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}P$, в которых прямая структура зон сохраняется до энергии 2,2 эВ, что в принципе позволяет изготавливать на основе этого материала инжекционные лазеры в зеленой области спектра. В инфракрасную область спектра удалось продвинуться при использовании в качестве материалов для инжекционных лазеров соединений свинца (PbS , $PbSe$, $PbTe$). Общим для всех перечисленных материалов является «прямозонная» энергетическая структура.

Имеется также большое число «прямых» полупроводников, например, соединения $A^{II}B^{VI}$ (соединения между Cd , Zn , S , Se , Te), в которых когерентное излучение получено только при оптической накачке или при возбуждении электронным зондом. При использовании этих материалов возможно получение когерентного излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Трудность изготовления инжекционных лазеров на основе этих соединений заключается в отсутствии подходящих примесей для получения сильнолегированных p — n -переходов.

Имеются теоретические [228] и экспериментальные [229, 230] работы, в которых показана принципиальная возможность создания источников когерентного излучения на основе «непрямых» полупроводников. Использование этих материалов также позволит значительно продвинуться в коротковолновую область спектра.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ

4.1. Гетеропереходы. Основные представления

В течение ряда лет развитие полупроводниковой электроники почти полностью было связано с использованием $p-n$ -переходов в материалах с постоянной шириной запрещенной зоны. Основным в технологии полупроводниковых приборов был контроль за введением различных примесей в кристалл полупроводника. Приборные структуры получались вследствие изменения типа и концентрации легирующей примеси. При этом состав полупроводника, а следовательно, и ширина запрещенной зоны в структуре оставались постоянными.

Совершенствование технологии эпитаксиального выращивания и, в частности, метода жидкостной эпитаксии позволило перейти к систематическому исследованию гетеропереходов в полупроводниках — контактов двух различных по химическому составу полупроводников, осуществленных в одном монокристалле.

В контакте двух различных материалов происходит не только изменение ширины запрещенной зоны, но и изменение других электрофизических характеристик: зонной структуры, эффективной массы носителей тока, их подвижности и т. д. Возможность управления основными свойствами полупроводника открывает новые перспективы как для создания принципиально новых

полупроводниковых приборов, так и для улучшения параметров ряда существующих.

Под понятием «идеальный» гетеропереход подразумевается переход, в котором на границе раздела двух материалов отсутствуют поверхностные состояния [231].

В зонной модели резкого n — p - или p — n -гетероперехода (в дальнейшем при обозначении типа гетероперехода на первом месте будет записываться тип

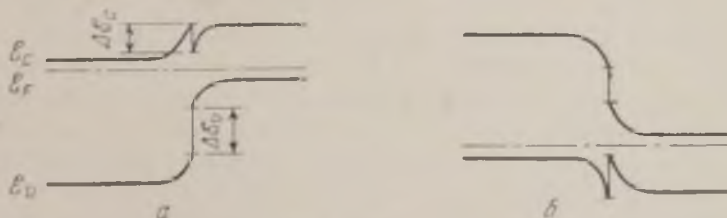


Рис. 75. Зонные модели n — p - (а) и p — n - (б) гетеропереходов.

проводимости более широкозонного материала) в отличие от зонной модели гомо- p — n -перехода вследствие разности электронных средств контактирующих материалов появляются разрывы (рис. 75) в валентной зоне (ΔE_v) и зоне проводимости (ΔE_c). Наличие этих потенциальных барьеров для электронов и дырок приводит к появлению некоторых особенностей в механизме протекания тока в гетеропереходах. Так, при смещении перехода в пропускном направлении может иметь место односторонняя инжекция носителей тока из широкозонного материала в узкозонный.

Другая особенность заключается в возможности получения в узкозонном полупроводнике концентрации инжектированных носителей, превышающей концентрацию основных носителей в широкозонном полупроводнике [232]. Этот так называемый эффект «суперинжекции» делает гетеропереход уникальным по эф-

фективности эмиттером, особенно перспективным для лазерных и электролюминесцентных диодов.

Высоту потенциального барьера в гетеропереходах могут существенно изменить специфические свойства гетероперехода: различие в диэлектрических константах материалов и туннельные токи в случае, если барьер достаточно узкий. Среди других менее существенных особенностей прохождения носителей заряда в «идеальном» гетеропереходе можно отметить отражение электронов на границе раздела, так как «блховские волны», которыми описывается состояние электрона в кристалле, отражаются от всякого резкого нарушения однородности, в том числе и от поверхности кристалла. Изменение эффективных масс носителей тока при переходе их через контакт также приводит к появлению своеобразного барьера масс, который может изменить ток через переход.

В отличие от «идеального» реальный гетеропереход во многих случаях для объяснения процессов, протекающих в нем, требует учета поверхностных состояний на границе раздела. Присутствуя в количествах больших, чем суммарный заряд примесей в слое объемного заряда, такие дефекты вызывают изменение положения уровня Ферми в месте их нахождения и дополнительное искривление энергетических зон. Высота барьера в переходе в этом случае может определяться уже главным образом количеством уровней, созданных на границе раздела.

Если количество граничных состояний таково, что уровень Ферми на поверхности фиксирован, условия на границе раздела приближаются к условиям на свободной поверхности кристалла. Гетеропереход с таким количеством поверхностных состояний можно представить состоящим из трех переходов: двух барьеров Шоттки между полупроводниками и их металлоподобными поверхностями и двойного слоя атомных размеров на границе раздела. Подобный гетеропереход по

сравнению с идеальной моделью Андерсона [231] можно считать другим крайним случаем, при котором выпрямление и инжекция в гетеропереходе могут полностью отсутствовать. Многие гетеропереходы можно причислить к промежуточному случаю, когда граничные состояния есть, но их недостаточно, чтобы создать условия, сходные со свободной поверхностью.

4.2. Выбор материалов для гетеропереходов

Несмотря на большое количество предложений по использованию гетеропереходов для улучшения параметров полупроводниковых приборов, в течение продолжительного времени ни одно из этих предложений практически не было реализовано вследствие технологических трудностей получения идеального контакта двух различных материалов в одном монокристалле. Работа по созданию «идеального» гетероперехода велась как по пути поиска «идеальной» пары, так и по пути совершенствования технологии изготовления гетеропереходов.

При выборе пар материалов для получения гетеропереходов со свойствами, близкими к идеальным, необходимо выполнение многих условий «совместимости» по механическим, кристаллохимическим, термическим свойствам и энергетической структуре контактирующих веществ.

Основными параметрами, которые необходимо учитывать при выборе материалов, являются: параметр решетки и коэффициент линейного расширения; ширина запрещенной зоны и электронное сродство; диэлектрическая постоянная и коэффициент преломления. Другие параметры материалов (подвижность носителей тока, их эффективная масса, время жизни и др.) определяют в основном объемные свойства материалов и в меньшей степени свойства гетеропереходов.

Параметр решетки

Относительное значение разности параметров решетки Δa можно определить следующим образом: $\Delta a = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$, где a_1 и a_2 — значения параметров решетки контактирующих материалов. Несовпадение параметров решетки является основной причиной возникновения дефектов на границе раздела. С точки зрения получения гетеропереходов с минимальным значением Δa наиболее перспективными являются следующие пары материалов (см. рис. 42): GaAs—Ge, AlAs—Ge, GaP—Si, AlP—Si, AlP—GaP, AlAs—GaAs, AlSb—GaSb, GaSb—InAs, AlSb—InAs. С учетом соединений типа $A^{II}B^{VI}$ в этот ряд могут быть также поставлены гетеропереходы, ZnSe—Ge, ZnSe—GaAs, ZnSe—AlAs, ZnTe—GaSb, ZnTe—InAs, ZnTe—AlSb. В табл. 10 приведены основные параметры семи пар материалов, представляющих наибольший интерес с точки зрения получения идеальных гетеропереходов.

При изготовлении гетеропереходов, в которых контактирующие материалы имеют различные атомы как в анионной, так и в катионной подрешетках, возможно образование промежуточных фаз [233]. Так, при сплавлении InAs и GaSb возможно образование трехслойной структуры InAs—GaAs—GaSb, при сплавлении InAs и AlSb — образование InAs—AlAs—AlSb и при сплавлении GaAs и AlSb — образование GaAs—AlAs—AlSb. Причина этого — в том, что GaAs и AlAs, являющиеся соединениями с большей энергией связи, при кристаллизации оттесняют менее тугоплавкие соединения GaSb и AlSb и выпадают в виде промежуточных фаз.

В гетеропереходах между Ge(Si) и соединениями типа $A^{III}B^V$ ($A^{II}B^{VI}$) могут образовываться промежуточные фазы, состоящие из слоя Ge(Si), сильно легированного элементами третьей и шестой групп пери-

Сравнительная характеристика материалов в семи гетеропереходах

Полупровод- ник	E_g при 300 К, эВ	Параметр решетки, Å	Коэффициент расширения при 300 К, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Электрон- ное сред- ство θ , эВ	Диэлектриче- ская постоян- ная ϵ
AlAs GaAs	2,16 1,43	5,667 5,653	5,2 5,0	— 4,07	— 11,5
GaAs Ge	1,43 0,66	5,653 5,658	5,0 5,7	4,07 4,13	11,5 16
ZnSe Ge	2,67 0,66	5,669 5,658	7,0 5,7	4,09 4,13	9,1 16
ZnSe GaAs	2,67 1,43	5,669 5,653	7,0 5,7	4,09 4,07	9,1 11,5
GaP Si	2,25 1,11	5,451 5,431	5,3 2,33	4,3 4,01	3,4 12
AlSb GaSb	1,6 0,68	6,136 6,095	3,7 6,9	3,65 4,06	10,3 14,8
GaSb InAs	0,68 0,36	6,095 6,058	6,9 4,5 (5,3)	4,06 4,9	14,8 12,5

одической системы, и из слоя соединения, легированного германием (кремнием). Поэтому дополнительным условием «идеальности» гетероперехода является условие совпадения кристаллохимической природы контактирующих материалов.

Таким образом, из перечисленных выше перспективных пар материалов только в гетеропереходах AlSb—GaSb, AlAs—GaAs, AlP—GaP сочетаются минимальное различие параметров решетки и технологичность их изготовления. Особым преимуществом

этих гетеропереходов является то, что в системах Al—Ga—As , Al—Ga—P и Al—Ga—Sb образуются твердые растворы во всем интервале концентраций, что позволяет создавать гетеропереходы между соединением и твердым раствором на основе этого соединения с уменьшенной разницей параметров решетки контактирующих материалов и с достаточным для ряда применений изменением ширины запрещенной зоны на границе раздела. Уменьшение различия параметров решетки между соединением и твердым раствором на основе этого соединения, близким к нему по составу, позволяет создавать бездефектные гетеропереходы в системах, образованных соединениями с существенным различием параметров решетки, например $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{—GaAs}$, $\text{GaAs—GaIn}_{1-x}\text{As}$.

Кроме гетеропереходов между двумя твердыми растворами с одним или двумя общими элементами представляют также интерес гетеропереходы между твердыми растворами на основе тройных систем типа $\text{A}_x\text{C}_{1-x}\text{B—D}_y\text{F}_{1-y}\text{E}$, так как для любого состава на псевдобинарном разрезе DE—FE можно найти состав с равным значением параметра решетки на разрезе AB—CB . Несмотря на возможность варьирования в широких пределах шириной запрещенной зоны и другими параметрами материалов, гетеропереходы этого типа не получили практического применения из-за технологических трудностей, связанных с необходимостью кристаллизации твердых растворов заданного состава с ювелирной точностью.

Значительно упрощается задача получения идеальных гетеропереходов между четверными твердыми растворами типа $\text{A}_x^1\text{A}_{1-x}^2\text{B}_y^1\text{B}_{1-y}^2$ или $\text{A}_x^1\text{A}_y^2\text{A}_{1-x-y}^3\text{B} \times (\text{AB}_{x-y}^1\text{B}_{1-x-y}^2)$ и более сложными твердыми растворами, в которых на границе раздела изменяется только соотношение концентраций элементов с близким

значением атомного радиуса, например Al и Ga в гетеропереходе



К этому типу идеальных гетеропереходов можно также отнести и гетеропереходы в системах Al—Ga—P—Sb, Al—Ga—In—P, Al—Ga—In—As, Al—Ga—In—Sb, Al—Ga—As—Sb. Однако гетеропереходы этого типа имеют и существенный недостаток, связанный с необходимостью получения твердых растворов, в которых замещение в анионной или катионной под решетках осуществляется элементами со значительным различием атомного радиуса (P на Sb, P на As, Ga на In).

Кроме различия в значениях параметров решетки при комнатной температуре к дефектам на границе раздела и механическим напряжениям в структуре приводит различие в коэффициентах линейного расширения контактирующих материалов. Эти напряжения возникают при охлаждении начиная с температур, при которых ведется кристаллизация, до комнатной температуры. При очень большой разнице коэффициентов линейного расширения и быстром охлаждении эти напряжения могут приводить к механическим повреждениям и отслаиванию эпитаксиального слоя.

Ширина запрещенной зоны и электронное сродство

Интерес к сведениям о величине электронного сродства (θ) в полупроводниковых материалах значительно повысился после начала исследований гетеропереходов, так как этот параметр оказался необходимым для построения энергетических моделей гетеропереходов. Имеющиеся сведения о величине электронного сродства в некоторых полупроводниках

даны в табл. 10. Наблюдается общая закономерность, заключающаяся в увеличении θ при уменьшении ширины запрещенной зоны полупроводника.

В зависимости от области применения гетеропереходов требуются различные соотношения электронного сродства и ширины запрещенной зоны. Так, в гетеропереходе, используемом в качестве эффективного эмиттера в транзисторе, разрыв зон должен препятствовать инжекции носителей из узкозонной базы. Основное же требование к гетеропереходу при создании гетерофотоэлементов — отсутствие разрыва зон, препятствующего разделению носителей, генерированных в узкозонном полупроводнике, при достаточно большом различии ширины запрещенных зон.

Оптические константы

Величины диэлектрической постоянной, коэффициента преломления, коэффициента пропускания и других оптических постоянных материалов необходимо принимать во внимание при использовании гетеропереходов для создания приборов, работа которых основана на преобразовании электрической энергии в световую (и обратном преобразовании). Так, при создании гетеролазера, как будет показано ниже, необходимо, чтобы средний узкозонный полупроводник имел на длине волны генерируемого излучения большую оптическую плотность, чем прилегающие к нему широкозонные полупроводники.

Как видно из табл. 10, имеется общая закономерность, заключающаяся в увеличении оптической плотности соединений при уменьшении ширины запрещенной зоны. При этом необходимо учитывать, что вблизи края собственного поглощения оптическая плотность увеличивается при увеличении $h\nu$. Поэтому, если активной областью излучателя является узкозонный полупроводник, то его оптическая плотность для

«краевого» излучения близка к максимальному значению, в то время как оптическая плотность широкозонного полупроводника для этого излучения может быть намного ниже, чем для его собственного «краевого» излучения.

4.3. Особенности использования метода жидкостной эпитаксии для получения гетеропереходов

Для получения гетеропереходов используются в основном те же разновидности метода жидкостной эпитаксии, что и для изготовления гомопереходов (см. гл. 2, 3). Однако при изготовлении гетеропереходов необходимо учитывать ряд дополнительных факторов:

- возможность смещения $p-n$ -перехода относительно границы раздела двух материалов вследствие диффузии легирующих примесей;

- взаимную диффузию материалов гетеропереходов;

- возможность образования промежуточных фаз вблизи границы раздела, а также области переменного состава на толщине, превышающей размеры области объемного заряда;

- нарушение кристаллической структуры эпитаксиального слоя из-за различия параметров решетки, коэффициентов линейного расширения или кристаллической природы материалов гетероперехода;

- дефектный рост большинства твердых растворов даже на материале с близким значением параметра решетки вследствие значительного различия атомных радиусов взаимозамещающихся атомов в анионной или катионной подрешетках твердого раствора.

- Основной причиной смещения $p-n$ -перехода относительно границы раздела является диффузия примесей либо из расплава в подложку («жидкое — твер-

дое»), либо из подложки в слой или из слоя в подложку («твердое — твердое»). Если p — n -гетеропереход изготавливается последовательным наращиванием n - и p -слоев, то при неполной замене расплавов, находящихся на подложке, возможно смещение p — n -перехода из-за переноса легирующей примеси из одного расплава в другой. Пути уменьшения диффузии легирующих примесей являются: уменьшение температуры процесса эпитаксиального выращивания, уменьшение времени выдержки расплава в контакте с подложкой и использование примесей с малым значением коэффициента диффузии.

Смещение p — n перехода относительно эпитаксиальной границы не всегда нежелательно. В ряде случаев, как будет показано ниже, так называемая «разгонка» примесей при термообработке структур приводит к улучшению основных параметров прибора.

Диффузия компонентов гетероперехода может приводить как к размытию гетероперехода (получение плавного гетероперехода), так и к смещению гетероперехода в подложку или в эпитаксиальный слой. Пути уменьшения этих эффектов те же, что и в случае диффузии примесей. Образование плавного гетероперехода возможно также при плавном изменении состава жидкой фазы, которое может происходить либо в результате сегрегационных процессов в расплаве, либо за счет введения в расплав дополнительных количеств одного из компонентов.

До 1966 г. основными методами получения гетеропереходов были методы поверхностного сплавления и газотранспортных реакций. Метод жидкостной эпитаксии впервые был использован в работе [234] для получения гетеропереходов в системе GaAs—InAs. В дальнейшем этим методом были получены гетеропереходы GaAs—Ge, GaAs—Si, GaAs—Ga_xIn_{1-x}As, Al_xGa_{1-x}As—GaAs и ряд других. Ниже будет рассмотрено изготовление этих гетеропереходов и их основные свойства.

ва. Основное внимание будет уделено гетеропереходам в системе AlAs—GaAs , являющимся наиболее перспективными для изготовления на их основе практически всех полупроводниковых приборов, для которых использование гетеропереходов дает заметный выигрыш по основным параметрам.

4.4. Получение и свойства некоторых гетеропереходов

Гетеропереходы GaAs—Ge . Основные параметры материалов пары:

1. GaAs — «прямой» полупроводник с шириной запрещенной зоны $\mathcal{E}_g = 1,43$ эВ (300 К); параметр решетки $a = 5,653$ Å, коэффициент линейного расширения $\alpha = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; электронное средство $\theta = 4,07$ эВ.

2. Ge — «непрямой» полупроводник с $\mathcal{E}_g = 0,66$ эВ; $a = 5,658$ Å; $\alpha = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\theta = 4,13$ эВ.

3. Несоответствие параметров решетки материалов пары $\Delta a = 0,07\%$; разрыв в зоне проводимости $\Delta \mathcal{E}_c = 0,06$ эВ и в валентной зоне $\Delta \mathcal{E}_v = 0,71$ эВ.

Гетеропереходы GaAs—Ge получались [231, 235] в основном методом газотранспортных реакций. Метод жидкостной эпитаксии был использован в работах [236, 237]. Гетеропереходы изготавливались кристаллизацией эпитаксиальных пленок германия из раствора германия в расплаве Sn [236] или Ga [237] на подложке из GaAs . Растворитель в этих способах является донорной (Sn) или акцепторной (Ga) примесью в германии, обеспечивающими высокий уровень легирования эпитаксиального слоя. Особенностью методики, использованной в работе [237], является низкотемпературный режим кристаллизации ($T < 500 \text{ } ^\circ\text{C}$). При этих температурах As имеет в Ga малую растворимость, что позволяет при кристаллизации избежать образования промежуточных фаз — слоя GaAs , сильно легированного германием, и слоя германия, легированного мышьяком. Механизм протекания тока в полученных таким образом гетеропереходах

n -GaAs— p^+ -Ge был инжекционным в отличие от других работ [236], в которых наблюдалась в основном туннельная составляющая тока, обусловленная большой плотностью поверхностных состояний на границе раздела. Таким образом, использование метода жидкостной эпитаксии позволило значительно снизить концентрацию граничных дефектов.

В спектрах фоточувствительности гетеропереходов GaAs—Ge наблюдается практически постоянная чувствительность в интервале энергий от 0,8 до 1,4 эВ, определяемом ширинами запрещенных зон Ge и GaAs.

Дальнейшее совершенствование технологии и, в частности, метода жидкостной эпитаксии, по-видимому, позволит получать идеальные гетеропереходы GaAs—Ge, которые могут найти применение в качестве детекторов инфракрасного излучения, широкозонных эмиттеров в транзисторах и в других полупроводниковых приборах.

Гетеропереходы GaAs — Si. Кремний — «непрямой» полупроводник с $\mathcal{E}_g = 1,11$ эВ; $\alpha = 5,431$ А; $\alpha = 2,33 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $0 = 4,01$ эВ. Несоответствие параметров решетки пары $\Delta\alpha = 4,1\%$; $\Delta\mathcal{E}_g = 0,06$ эВ; $\Delta\mathcal{E}_t = 0,26$ эВ.

Гетеропереходы n -GaAs— $n(p)$ -Si были изготовлены [238] методом движущегося растворителя [54]. Сэндвич, состоящий из двух полупроводниковых пластин из Si (подложка) и GaAs (источник), разделенных тонкой (100...150 мкм) прослойкой Ga, выдерживался в течение 2...10 ч в системе с температурным градиентом (температура источника $\sim 880^\circ\text{C}$, температура подложки $\sim 830^\circ\text{C}$). За это время расплавленная зона галлия с мышьяком перемещалась в область больших температур на расстояние порядка нескольких десятков микрон и на подложке кристаллизовался слой n -GaAs ($n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Из исследований зависимости емкости p — n и n — n -переходов от величины обратного смещения было найдено, что концентрация носителей тока в области

объемного заряда диодов постоянного. Это свидетельствует об отсутствии на границе раздела промежуточных фаз, например слоя Si, сильно легированного галлием.

Исследования вольт-амперных характеристик $n-n$ и $p-n$ -переходов показали, что поведение полученных гетеропереходов может быть объяснено на основе модели, не учитывающей поверхностные состояния на границе раздела. Фотодиоды на основе этих гетеропереходов в интервале энергий 1,2 ... 1,7 эВ имели чувствительность, сравнимую с чувствительностью гомо- $p-n$ -переходов в Si и GaAs. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что даже при очень большом различии параметров решетки методом жидкостной эпитаксии могут получаться гетеропереходы с минимальной концентрацией поверхностных состояний.

Гетеропереходы в системе GaP — GaAs. GaP — «непрямой» полупроводник с $E_g = 2,25$ эВ; $a = 5,451$ Å; $\alpha = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\theta = 4,3$ эВ. Различие параметров решетки соединений GaP и GaAs $\Delta a = 3,6\%$, однако использование твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ в контакте с GaAs позволяет значительно уменьшить это различие. Так при $x = 0,1$ a уменьшается на порядок.

Имеются литературные данные [22, 51] о получении твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ методом кристаллизации из раствора мышьяка и фосфора в расплаве галлия. Однако гетеропереходы в системе GaP—GaAs получались [239--241] только методом газотранспортных реакций.

Спектральная характеристика фоточувствительности гетеропереходов $p\text{-GaP}-n\text{-GaAs}$ ($p = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, Cd; $n = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, Te) имеет плато в интервале энергий от 1,4 до 2,2 эВ, соответствующих ширинам запрещенных зон GaAs и GaP.

В спектрах инжекционной люминесценции гетеропереходов $p\text{-GaP}-n\text{-GaAs}$ наблюдается [239] одна полоса излучения, обусловленного рекомбинацией носителей, инжектированных в $n\text{-GaAs}$. При малых уровнях инжекции спектр излучения аналогичен спектру

фотолюминесценции n -GaAs. При больших плотностях тока он существенно отличается от спектров люминесценции p — n -переходов в GaAs.

В гетеропереходах наблюдается значительно больший интервал сдвига максимума излучения при увеличении приложенного напряжения, что требует для своего объяснения наличия непрерывного спектра разрешенных состояний в запрещенной зоне GaAs, плотность которых сравнима с плотностью примесных уровней.

Несмотря на появление на границе раздела тонкого слоя повышенной рекомбинации, в диодах на основе структур с тонким слоем GaAs, заключенным между двумя слоями твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ n - и p -типа проводимости, было получено [241] стимулированное излучение и показано преимущество структур с гетеропереходами для создания инжекционных лазеров.

Гетеропереходы в системе GaAs — InAs. InAs — «прямой» полупроводник с $\mathcal{E}_g = 0,36$ эВ; $a = 6,058$ Å; $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $0 = 4,9$ эВ. Несоответствие параметров решетки GaAs и InAs $\Delta a = 7\%$. $\Delta \mathcal{E}_c = 0,83$ эВ; $\Delta \mathcal{E}_v = 0,24$ эВ.

Гетеропереходы GaAs— $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ изготавливались методом жидкостной эпитаксии. Кристаллизация твердых растворов осуществлялась из нескольких растворителей In, In—Ga, Bi, Bi—Mn. Отмечается [242, 243], что при использовании в качестве растворителя чистого In получается неровная граница подложка — слой, а в эпитаксиальном слое имеются включения In. Наиболее совершенные слои твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ получены при использовании Bi и Bi—Mn (концентрация Mn не более 10%). В спектрах фотответа гетеропереходов n -GaAs— p - $\text{Ga}_{0,95}\text{In}_{0,05}\text{As}$ наблюдался пик фоточувствительности при энергии 1,37 эВ, обусловленный генерацией носителей в узкозонном твердом растворе.

При использовании в качестве растворителя Sn и кристаллизации твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ в си-

стеме с вертикальным температурным градиентом (подложка находилась при меньшей температуре, чем расплав) были получены [244] гетеропереходы $p\text{-GaAs} - n\text{-Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ с различными составами твердых растворов: $x=1 \dots 0,15$. Увеличение концентрации InAs в твердом растворе приводило к резкому падению интенсивности электролюминесценции, что обусловлено увеличением концентрации дефектов на границе раздела, вызванным увеличением разницы параметров решеток контактирующих материалов. В спектрах фоточувствительности этих гетеропереходов имелась полоса, положение которой ($h\nu_{\text{макс}} = 1,32 \text{ эВ}$) не зависело от состава твердых растворов. Эта полоса обусловлена также уровнями дефектов, образующихся в GaAs вблизи эпитаксиальной границы.

Кроме рассмотренных гетеропереходов, полученных методом жидкостной эпитаксии, исследовано большое количество гетеропереходов, для получения которых использовались метод газотранспортных реакций и метод сплавления. Наиболее интересные результаты получены при исследовании гетеропереходов: Ge—Si [245], Ge—ZnSe [246], GaAs—ZnSe [247], GaAs—InSb [248], GaAs—GaSb [249], InAs—GaSb [249]. Использование метода жидкостной эпитаксии для получения этих гетеропереходов позволит, по-видимому, уменьшить количество дефектов на границе раздела и улучшить основные параметры этих гетеропереходов.

4.5. Получение и свойства гетеропереходов в системе AlAs—GaAs

Если в применении к рассмотренным выше гетеропереходам можно говорить лишь о тех или иных преимуществах, которые могут быть получены при использовании жидкостной эпитаксии в качестве метода их изготовления, то для гетеропереходов GaAs—AlAs жидкостная эпитаксия является, несомненно, оптимальным методом получения.

Кристаллизация твердых растворов в системе AlAs—GaAs может осуществляться из растворителей, обычно используемых для получения полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, — из Ga, Bi, Sn и других с добавкой в расплав Al. Галлий является наиболее удобным растворителем, так как он не вносит дополнительного количества легирующей примеси. В качестве рабочей среды обычно используется водород.

Вследствие большой химической активности алюминия на поверхности расплава образуется прочная окисная пленка, которая препятствует идеальному смачиванию поверхности подложки, если для очистки поверхности расплава не приняты специальные меры. Разработанные методики очистки рассмотрены в гл. 2. Общим в этих методиках является то, что удаление окисной пленки осуществляется механическим способом. Очевидно, что эти методы не позволяют осуществить идеальную очистку и

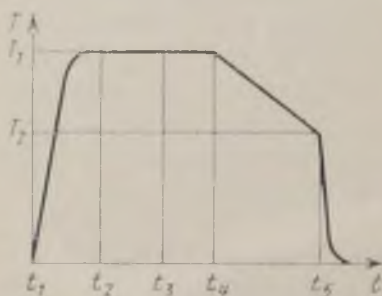


Рис. 76. Температурный режим изготовления гетеропереходов в системе AlAs—GaAs .

во многих случаях, например при кристаллизации твердых растворов с содержанием AlAs , большим 20 ... 30 мол. %, прибегают к предварительному смачиванию подложки чистым Ga с последующим добавлением в расплав Al.

На рис. 76 приведен типичный температурный режим получения гетеропереходов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As—}$

GaAs без предварительного смачивания [50, 250]. В графитовом контейнере помещаются отдельно монокристаллическая пластина из GaAs и навеска Ga с Al и

GaAs (GaAs помещается в навеску для насыщения расплава мышьяком). В момент времени t_1 (рис. 76) включается нагрев, система нагревается до температуры T_1 и в течение интервала времени $t_2...t_3$ осуществляется выдержка до установления равновесного состояния, определяемого поверхностью ликвидуса диаграммы состояния тройной системы Al—Ga—As. В момент времени t_3 подложка приводится в контакт с расплавом и после выдержки в интервале $t_3...t_4$ осуществляется программированное охлаждение (интервал $t_4...t_5$), после чего нагрев выключается и система охлаждается до комнатной температуры. Для прекращения кристаллизации эпитаксиального слоя в момент выключения печи расплав механически (см. гл. 2) может быть удален с поверхности подложки.

Приведенные в гл. 2 результаты исследования распределения состава по толщине слоев твердых растворов в системе AlAs—GaAs позволяют установить способы направленного изменения состава, а следовательно, и основного параметра — ширины запрещенной зоны.

Если суммарное количество материала в расплаве и твердой фазе неизменно, воздействие на распределение состава возможно варьированием температурного режима (температуры начала кристаллизации, температурного интервала охлаждения и скорости охлаждения) и соотношения исходных количеств Al и Ga.

Другим, более радикальным методом управления распределением состава является изменение соотношения Al и Ga добавлением одного из этих элементов в расплав или частичной или полной заменой расплава на подложке.

Из анализа, проведенного в гл. 2, следует, что во всех слоях твердых растворов, выращенных без искусственного изменения состава жидкой фазы, должна иметь место более или менее выраженная тенденция к уменьшению содержания AlAs от границы подлож-

ка — слой к поверхности слоя. Для ряда приборов такое распределение состава является оптимальным. Например, при создании высоковольтных диодов широкозонный твердый раствор, имеющий повышенные критические напряженности поля, необходим только в области объемного заряда диода, а в остальных частях структуры и особенно на поверхности эпитаксиального слоя желательнее иметь узкозонный материал — GaAs или твердый раствор с малым содержанием алюминия, что позволяет уменьшать последовательное сопротивление структуры и изготавливать низкоомные невыпрямляющие контакты.

Твердые растворы переменного состава представляют также большой интерес для изготовления преобразователей инфракрасного излучения в видимое, фотоэлементов, дрейфовых транзисторов с переменной шириной запрещенной зоны базы и ряда других приборов. Однако в некоторых приборах, например в инжекционном лазере, в котором активной областью является твердый раствор, градиент состава в активной области должен быть минимальным.

Основными путями уменьшения градиента состава являются:

- увеличение количества растворителя (Ga), так как это позволяет при одинаковых температурах начала кристаллизации, скорости и интервале охлаждения получать слои большей толщины и, следовательно, меньший градиент состава;

- увеличение начальной концентрации алюминия в расплаве, так как при фиксированной температуре большей концентрации алюминия соответствует меньший коэффициент сегрегации, а это, в свою очередь, приводит к меньшей скорости убывания концентрации алюминия в кристаллизующемся слое;

- уменьшение температурного интервала охлаждения, так как этим способом можно приостановить

кристаллизацию, выделяя таким образом участки твердых растворов с малым изменением состава.

Искусственное изменение концентрации алюминия в расплаве в процессе кристаллизации, приводящее к резкому изменению состава твердых растворов, позволяет изготавливать многослойные структуры со сложным характером изменения ширины запрещенной зоны.

На рис. 77 схематически изображено несколько структур с резким изменением состава в процессе кристаллизации: слой твердого раствора заключен между двумя слоями GaAs (а); два слоя твердых растворов с различным содержанием AlAs (б); три слоя твердых растворов с содержанием AlAs во втором слое меньшим, чем в первом и третьем (в).

Структура, изображенная на рис. 77, а, представляет интерес для изготовления на ее основе оптотранзистора. Один из гетеропереходов в такой структуре является излучателем, а другой — приемником излучения. Для более эффективного поглощения света в приемнике излучатель может быть выполнен в виде гетероперехода, в котором узкозонным полупроводником является не GaAs, а твердый раствор с содержанием AlAs меньшим, чем в среднем слое. На основе структур, изображенных на рис. 77 б, в, возможно изготовление эффективных источников спонтанного и когерентного излучения. Свет в таких структурах,

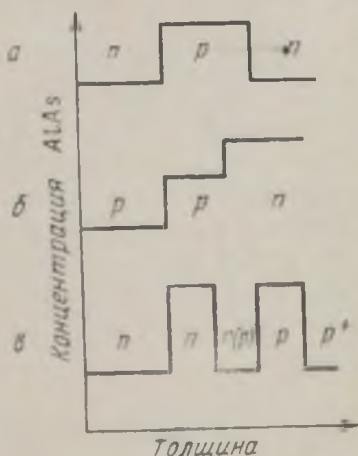


Рис. 77. Схематическое изображение нескольких многослойных структур с гетеропереходами в системе AlAs—GaAs.

генерированный в узкозонном материале, может быть выведен без самопоглощения через более широкозонные. Структура, изображенная на рис. 77, ~~а~~, с тонким слоем узкозонного материала, заключенным между двумя широкозонными, является оптимальной для создания на ее основе эффективных источников когерентного света.

Более подробно методы получения структур с резкими и плавными гетеропереходами в системе AlAs—GaAs будут изложены в следующей главе в разделах, посвященных изготовлению и исследованию приборов на основе гетеропереходов. Ниже будут кратко рассмотрены основные особенности изготовления и свойства гетеропереходов $n(p)\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As—}p(n)\text{-GaAs}$, являющихся составными частями большинства приборов, созданных на основе гетеропереходов.

Получение и свойства гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As—}p\text{-GaAs}$

С получением и исследованием гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As—}p\text{-GaAs}$ связаны успехи в создании таких полупроводниковых приборов, как инжекционные гетеролазеры, электролюминесцентные гетеродиоды и ряд других приборов.

Методика изготовления. Гетеропереходы $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As—}p\text{-GaAs}$ получались [250—252] эпитаксиальным выращиванием в открытой системе твердых растворов n -типа из раствора мышьяка в расплаве галлия с добавкой алюминия на подложках из $p\text{-GaAs}$. Температура начала кристаллизации варьировалась в пределах $1000 \dots 750^\circ\text{C}$, а скорости охлаждения расплава в пределах $30 \dots 150^\circ\text{C/ч}$. Основным при выборе конкретного температурного режима является создание условий, при которых обеспечивается совпадение границы $p\text{—}n$ -перехода с гетеропереходом.

Эпитаксиальные слои твердых растворов получались как нелегированные, так и легированные теллуром, оловом, кремнием. Концентрация носителей тока в слое определялась из вольт-емкостных измерений и методом Ван-дер-По [253]. Для получения гетеропереходов с заданной концентрацией доноров и акцепторов в обеих частях гетероперехода использовались результаты исследования легирования GaAs и твердых растворов, изложенные в гл. 2. Концентрация носителей тока в $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ варьировалась в пределах $10^{17} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при использовании в качестве легирующей примеси теллура с концентрацией в жидкой фазе 0,001 ... 0,1 ат. % [144, 250, 254]. Для получения слаболегированных слоев n -типа с концентрацией носителей тока $10^{16} \dots 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в расплав для насыщения мышьяком добавлялся GaAs, легированный теллуром, с концентрацией $10^{17} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [250]. При легировании оловом (концентрация в расплаве 0,1 ... 10 ат. %) эпитаксиальные слои твердых растворов $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ имели концентрацию носителей тока $10^{16} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [144].

В качестве подложек использовался $p\text{-GaAs}$, легированный цинком до концентрации $2 \cdot 10^{17} \dots 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, исследовались структуры с p -областью, легированной германием [255]. Для получения таких структур на подложке p -типа, легированной цинком, сначала наращивался эпитаксиальный слой GaAs, легированного германием до концентрации $10^{17} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (концентрация германия в расплаве 0,05 ... 5 ат. %), а затем слой твердого раствора n -типа.

Для получения твердых растворов заданного состава использовались результаты исследований диаграммы состояния системы Al—Ga—As, приведенные в гл. 2. Состав твердых растворов на границе раздела определялся методом микрорентгеноспектрального анализа и на основании спектров электролюминесценции гетеропереходов. При этом использовалась экспе-

риментально полученная зависимость ширины запрещенной зоны от состава (рис. 78).

На поверхности твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ образуется окисная пленка, затрудняющая изготовление низкоомных невыпрямляющих контактов. Поэтому обычно вблизи поверхности эпитаксиальной структуры осуществляют кристаллизацию слоя GaAs. Этот слой можно получить либо последовательным наращиванием твердого раствора и GaAs, либо осуществлением кристаллизации твердого раствора в расширенном диапазоне температур, обеспечивающем полное обеднение расплава алюминием, приводящее к росту вблизи поверхности слоя GaAs.

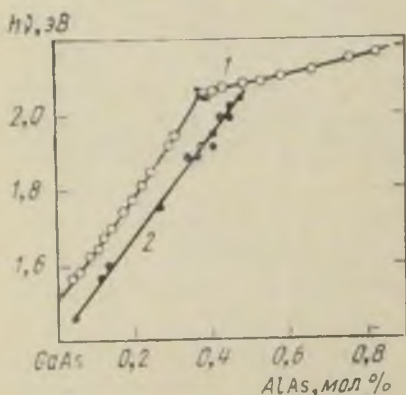


Рис. 78. Зависимость положения максимума коротковолновой полосы в спектрах фотолюминесценции твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от состава:

1 — $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($T=4,2\text{ K}$);

2 — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($T=300\text{ K}$).

Электрические и электролюминесцентные свойства гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$. В известных работах [252, 255] было показано, что свойства гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ значительно зависят от их параметров — уровня легирования n - и p -областей и состава твердых растворов на границе гетероперехода. Почти во всех исследовавшихся гетеропереходах $N_a > N_d$.

В этом разделе сначала будут рассмотрены свойства гетеропереходов со слаболегированной n -областью ($n=10^{15} \dots 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и сильнолегированной p -областью ($p=10^{19} \text{ см}^{-3}$), а затем — особенности поведения гетеропереходов при повышении уровня легирования n -области ($n > 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Для всех исследовавшихся

ся образцов зависимость емкости от напряжения описывается выражением $C \sim (U^c_0 - U)^{-1/2}$ (резкий переход).

В гетеропереходах с $N_a \geq N_d$ концентрация ионизированных доноров определялась по наклону зависимости $1/C^2 = f(U)$. В гетеропереходах, полученных при повышенных температурах ($T > 900^\circ\text{C}$), с p -областью, легированной цинком, в ходе этой зависимости при положительных смещениях наблюдался излом в сторону уменьшения концентрации, что можно объяснить наличием тонкой компенсированной области вблизи границы раздела, образующейся при диффузии цинка из подложки в эпитаксиальный слой. В образцах, полученных при низких температурах кристаллизации, а также с p -областью, легированной германием, наклон зависимости $1/C^2 = f(U)$ постоянен во всем интервале приложенных напряжений, что свидетельствует о постоянстве концентрации носителей тока в слое. При этом, как показали исследования электролюминесценции и тока, индуцированного электронным зондом, в обеих группах образцов $p-n$ -переход совпадает с гетеропереходом.

Результаты измерений концентрации носителей тока методом Ван-дер-По совпадают с данными вольт-емкостных измерений. Наиболее чистые эпитаксиальные слои имели концентрацию порядка $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижность $5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Эти данные относятся к эпитаксиальным слоям твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ со значением параметра $x = 0,1 \dots 0,2$. С увеличением содержания AlAs в слое концентрация неконтролируемых примесей увеличивалась до $10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (при $x = 0,5 \dots 0,6$), а подвижность электронов уменьшалась до $2 \dots 3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

В диапазоне температур $300 \dots 500 \text{ К}$ прямая ветвь вольт-амперной характеристики гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ ($n = 10^{15} \dots 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $p = 10^{19} \text{ см}^{-3}$) состоит из двух экспоненциальных участ-

ков (рис. 79):

$$I = I_1 e^{qU/\eta_1 kT} + I_2 e^{qU/\eta_2 kT}. \quad (34)$$

На первом участке множитель $\eta_1 = 2$, а на втором — $\eta_2 = 1,2 \dots 1,4$. Первый участок вольт-амперной характеристики в области малых токов имеет вид, характерный для тока, обусловленного рекомбинацией в слое

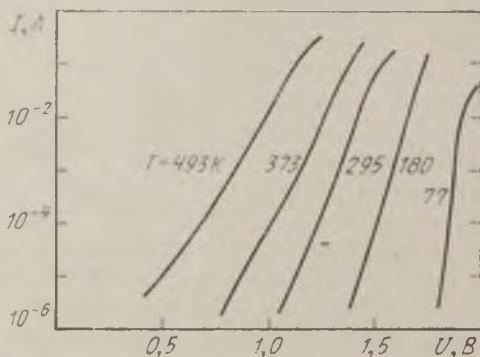


Рис. 79. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики гетероперехода $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}-p\text{-GaAs}$ при разных температурах.

объемного заряда, а второй — для тока, обусловленного рекомбинацией в толще полупроводника. При температурах ниже комнатной в ходе зависимости тока от напряжения наблюдается один участок с $\eta = 2$. Таким образом, процесс протекания тока в рассматриваемых гетеропереходах согласуется с моделью Шокли—Нойса—Саа [256], развитой для гомо- $p-n$ -переходов, т. е. в гетеропереходах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$ плотность дефектов на границе раздела невелика (сравнима с плотностью дефектов в гомо- $p-n$ -переходах) и не сказывается заметным образом на инжекционных свойствах гетеропереходов.

Отсутствие заряженных состояний на границе раздела позволяет определить основные параметры ге-

тероперехода — разрывы в валентной зоне ($\Delta \mathcal{E}_v$) и в зоне проводимости ($\Delta \mathcal{E}_c$). Выражения для $\Delta \mathcal{E}_v$ и $\Delta \mathcal{E}_c$ можно записать в следующем виде:

$$\Delta \mathcal{E}_c = V_D - \mathcal{E}_g + \mu_2 - \mu_1; \quad \Delta \mathcal{E}_v = \Delta \mathcal{E}_g - \Delta \mathcal{E}_c, \quad (35)$$

где V_D — контактная разность потенциалов гетероперехода; $\mathcal{E}_g$ — ширина запрещенной зоны GaAs; μ_1 и μ_2 — расстояния уровня Ферми соответственно от потолка валентной зоны в p -GaAs и от дна зоны проводимости в n -Al_xGa_{1-x}As; $\Delta \mathcal{E}_g$ — разница ширин запрещенных зон Al_xGa_{1-x}As и GaAs.

Зная положение уровня Ферми в обоих полупроводниках, ширину их запрещенных зон и значения контактных потенциалов (последние определяются по измерениям токового и емкостного напряжений отсечки), можно определить величины $\Delta \mathcal{E}_v$ и $\Delta \mathcal{E}_c$. Было установлено [252], что в гетеропереходах Al_xGa_{1-x}As—GaAs разрыв в зоне проводимости $\Delta \mathcal{E}_c$ равен разнице ширин запрещенных зон Al_xGa_{1-x}As и GaAs (рис. 80), а разрыв в валентной зоне $\Delta \mathcal{E}_v$ пренебрежимо мал (порядка kT).

В спектрах инжекционной люминесценции гетеропереходов n -Al_xGa_{1-x}As — p -GaAs с сильнолегированной p -областью ($p = 10^{18} \dots 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и слаболегированной n -областью ($n = 10^{15} \dots 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) имеют место полосы излучательной рекомбинации, связанные как с узкозонным, так и с широкозонным материалами пары [252, 254, 257]. На рис. 81 представлен типичный спектр излучения при двух значениях тока в пропускном направлении, соответствующих двум участкам вольт-амперной характеристики. При малых положительных смещениях, когда ток обусловлен рекомбинацией в слое объемного заряда, форма спектрального распределения излучения из твердого раствора переменной ширины запрещенной зоны (рис. 80) свидетельствует о том, что рекомбинация происходит в узком слое вблизи границы раздела. При увеличе-

нии тока преобладающую роль играет рекомбинация в объеме материала, и излучательная рекомбинация наблюдается из широкого слоя твердых растворов, где ширина запрещенной зоны меняется от максимальной величины у границы раздела до ширины запре-

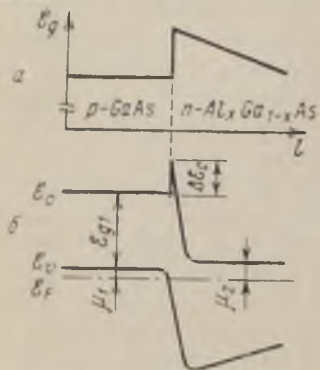


Рис. 80. Изменение ширины запрещенной зоны по толщине структуры (а) и зонная модель (б) гетероперехода $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-p\text{-GaAs}$.

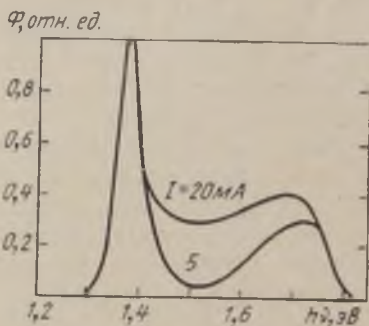


Рис. 81. Спектры инжекционной люминесценции гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-p\text{-GaAs}$ при 300 К при двух значениях тока (площадь образца $0,75 \text{ мм}^2$).

щенной зоны, близкой к ширине запрещенной зоны в GaAs.

При $T=77 \text{ К}$ зависимость ток — напряжение описывается выражением $I=I_0 e^{qU/2kT}$ и форма спектра излучения из $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в широком интервале токов соответствует рекомбинации в узком слое вблизи границы раздела, что является следствием уменьшения диффузионной длины при снижении температуры. При увеличении тока через гетеропереход даже при самом низком уровне легирования твердого раствора ($n=10^{15} \text{ см}^{-3}$) наблюдается сужение полосы «краевого» излучения из $p\text{-GaAs}$, что свидетельствует о дости-

жении инверсной населенности в узкозонном материале вследствие инжекции гетеропереходом концентрации электронов, большей равновесной концентрации электронов в широкозонном эмиттере. Теоретическое предсказание этого эффекта «суперинжекции» было дано в работе [232], а экспериментально он был впервые обнаружен именно на гетеропереходах $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ [251].

В работе [255] было показано, что при большем уровне легирования твердого раствора ($n \geq 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в поведении гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ имеется ряд особенностей по сравнению с выше рассмотренным случаем слаболегированного твердого раствора. При увеличении уровня легирования n -области относительная интенсивность излучения в красной полосе уменьшается, а область напряжений, при которых регистрируется излучение из $p\text{-GaAs}$, сдвигается к меньшим значениям. Для образцов с $N_d \geq 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ интенсивность излучения в красной области спектра ниже порога чувствительности системы регистрации, а значения напряжений, при которых регистрируется излучение из $p\text{-GaAs}$, приближаются при $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ к значениям, характерным для обычных сильнолегированных $p - n$ -переходов в GaAs . На основании приведенных данных и результатов исследования электрических свойств гетеропереходов в работе [255] был сделан вывод об увеличении роли туннелирования носителей тока сквозь барьер в зоне проводимости при увеличении уровня легирования n -области.

В целом результаты исследования электрических и электролюминесцентных свойств гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ с сильнолегированной p -областью [252, 255, 258] сводятся к следующему:

1. В гетеропереходах со слаболегированной n -областью ($n < 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) имеет место двухсторонняя инжекция носителей тока. Электронная и дырочная компоненты тока, ответственные за излучения в арсе-

нид-галлиевой и красной полосах спектра электролюминесценции, обусловлены термической инжекцией носителей.

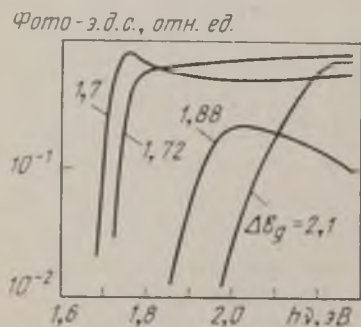
2. При увеличении уровня легирования n -области ($3 \cdot 10^{17} < n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$) электронный компонент тока быстро увеличивается и соответственно нарастает относительная интенсивность в арсенид-галлиевой полосе.

3. При концентрациях $n > 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ увеличивается роль туннелирования носителей сквозь барьер в зоне проводимости, а при $n > 2 \cdot 10^{18}$ прозрачность барьера в зоне проводимости столь велика, что его присутствие не оказывает заметного влияния на зависимость электронного компонента тока от напряжения.

4. Гетеропереход $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ в настоящее время является единственным, в котором реализуется эффект «суперинжекции» — возможность инжекции в узкозонный материал концентрации носителей, превышающей их плотность в широкозонном эмиттере.

Фотоэлектрические свойства гетеропереходов

Рис. 82. Спектральное распределение фото-э. д. с. (300 К) гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ с различной шириной запрещенной зоны твердых растворов в границе раздела.



$n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$. Типичное спектральное распределение фотоответа гетеропереходов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ ($n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $p = 10^{19} \text{ см}^{-3}$) приведено на рис. 82 (образцы освещались пучком, параллельным плоскости $n - p$ -гетероперехода) [259]. Положение и форма длинноволнового края спектра

фотоответа определяются шириной запрещенной зоны твердого раствора вблизи эпитаксиальной границы, что свидетельствует об отсутствии разделения носителей из p -GaAs и беспрепятственном разделении носителей, генерированных в твердом растворе. Такое поведение гетероперехода n -Al_xGa_{1-x}As — p -GaAs находится в соответствии с зонной моделью, в которой разрыв зон приходится в основном на зону проводимости и препятствует разделению электронов, генерированных в p -GaAs.

Исследование образцов с сильнолегированным n -слоем ($n = 10^{18}$ см⁻³) показали наличие фотоответа и в области собственного поглощения в GaAs, что можно объяснить увеличением вероятности туннельного прохождения генерированных носителей.

Результаты исследования фото-э. д. с. были подтверждены при исследовании тока, индуцированного на n - p -гетеропереходе электронным зондом [260].

Получение и свойства гетеропереходов p -Al_xGa_{1-x}As — n -GaAs

Гетеропереходы p -Al_xGa_{1-x}As — n -GaAs и n -Al_xGa_{1-x}As — p -GaAs являются составной частью многих полупроводниковых приборов. Перспективность ряда приборов на основе гетероперехода p -Al_xGa_{1-x}As — n -GaAs, например широкополосных приемников излучения, очевидна.

Методика получения. Гетеропереходы получались эпитаксиальным наращиванием в открытой системе слоев твердых растворов p -типа на подложках из GaAs n -типа [50, 250, 261]. В качестве подложек использовался как нелегированный GaAs ($n = 3 \cdot 10^{15} \dots 10^{17}$ см⁻³, $\mu_n = 6000 \dots 3500$ см²/В·с), так и GaAs, легированный теллуром ($n = 10^{17} \dots 10^{19}$ см⁻³, $\mu_n = 3500 \dots 1500$ см²/В·с) и оловом ($n = 10^{17} \dots 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³).

В качестве акцепторных примесей при легировании эпитаксиальных слоев использовались цинк и гер-

маний. При легировании цинком (концентрация в расплаве 0,01 ... 10 ат. %) получались слои с концентрацией акцепторов $10^{17} \dots 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а при легировании германием (концентрация в расплаве 0,01 ... 10 ат. %) слои имели концентрацию акцепторов $10^{16} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Цинк в отличие от германия при повышенных температурах имеет большое давление паров и большой коэффициент диффузии, что затрудняет осуществление контролируемого легирования и может приводить к смещению *p-n*-перехода относительно эпитаксиальной границы. Поэтому Ge более предпочтителен для воспроизводимого легирования эпитаксиальных слоев при получении гетеропереходов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$. Однако, как было показано в работе [143], при увеличении содержания AlAs в твердых растворах происходит сильное заглубление акцепторного уровня германия, что не позволяет получать концентрацию носителей тока больше $10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ со значением параметра $x > 0,3 \dots 0,4$.

Электрические и электролюминесцентные свойства гетеропереходов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$. Электрические и электролюминесцентные свойства гетеропереходов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$ исследовались в работах [202, 252, 261, 262]. Для большинства изученных образцов зависимость емкости от напряжения описывается выражением $C \sim (U_0^c - U)^{-1/2}$ (резкий переход). Емкостные напряжения отсечки U_0^c лежат в пределах 1,18 ... 1,4 В и совпадают со значением токовых напряжений отсечек. Толщина слоя объемного заряда при нулевом смещении $W_0 = (1 \dots 8) \cdot 10^{-5} \text{ см}$ и зависит от уровня легирования *n*- и *p*-областей гетероперехода.

На рис. 83 приведена зонная модель гетероперехода $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$, построенная на основании электрических измерений [252]. Разрыв в зоне проводимости в этом типе гетероперехода препятствует ин-

жекции электронов из n -GaAs, а инжекция дырок из широкозонной p -области происходит беспрепятственно, т. е. здесь должна иметь место односторонняя инжекция носителей из широкозонного материала в узкозонный.

Характерной особенностью спектров электролюминесценции гетеропереходов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$ является наличие лишь полосы излучения из n -GaAs и отсутствие рекомбинационного излучения из твердых растворов p -типа, что соответствует зонной модели, в которой разрыв зон приходится в основном на зону проводимости. Из исследований [202, 261] электролюминесценции p - n гетеропереходов была получена информация о влиянии технологических режимов на параметры области рекомбинации как в гомо-, так и в гетеропереходах.

Все исследовавшиеся в работах [202, 252, 261] образцы могут быть разделены на две группы: гетеропереходы со слаболегированным ($n < 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и сильнолегированным ($n > 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) n -GaAs. Степень легирования p -области в этих образцах варьировалась в пределах $3 \cdot 10^{17} \dots 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 84 приведено спектральное распределение излучения из диодов со слаболегированной n - и сильнолегированной p -областями. В спектре излучения из образца с p -областью, легированной цинком (образец № 1), основной является полоса излучения с $h\nu = 1,48 \text{ эВ}$. Такой вид спектра характерен для «мел-

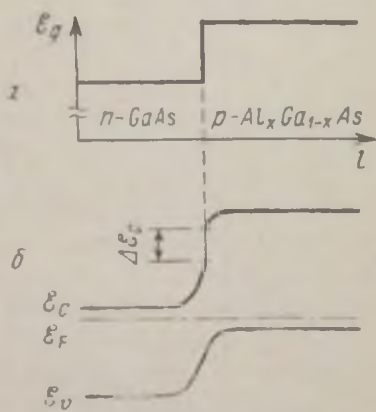


Рис. 83. Изменение ширины запрещенной зоны по толщине структуры (а) и зонная модель (б) гетероперехода $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$.

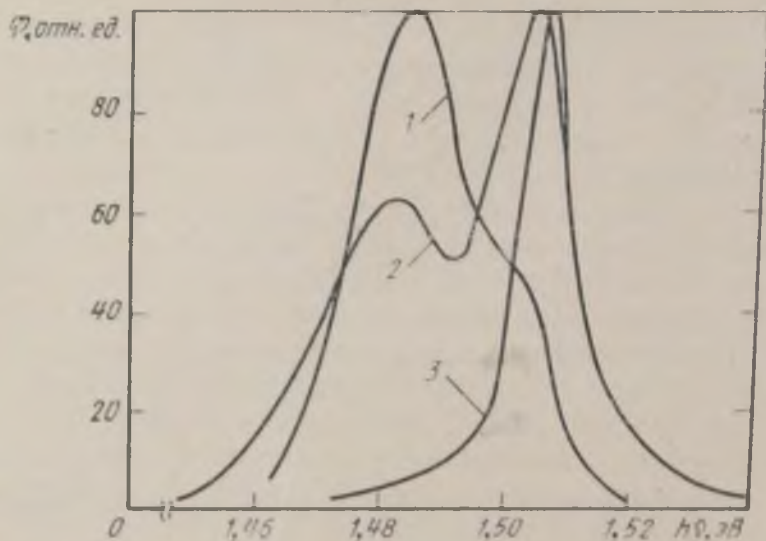


Рис. 84. Спектры электролюминесценции гетеропереходов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$, полученных в различных технологических режимах.

ких» p - n -переходов, полученных диффузией цинка в слаболегированный n -GaAs, т. е. при выращивании эпитаксиальных слоев, легированных цинком, на нелегированной подложке n -GaAs в использованном для получения образца № 1 температурном режиме (температура начала кристаллизации $T=800^\circ\text{C}$, время кристаллизации 30 мин) образуется мелкий p - n -переход в GaAs. Как видно из спектров образцов № 2 (температура начала кристаллизации $T=700^\circ\text{C}$, слой легирован цинком) и № 3 (слой легирован германием), при снижении температуры начала кристаллизации или при использовании в качестве легирующей примеси германия, имеющего меньший коэффициент диффузии, основной в спектре электролюминесценции становится полоса с $h\nu=1,505 \dots 1,507$ эВ, характерная для нелегированного n -GaAs, т. е. в этих образцах имеет место совпадение p - n -перехода с гетеропереходом.

Механизм протекания тока в гетеропереходах со слаболегированным n -GaAs является чисто термоинжекционным. Изображенные на рис. 85 вольт-амперные характеристики согласуются с теорией Шокли—Нойса—Саа [256], учитывающей рекомбинацию носителей в слое объемного заряда и в объеме полупроводника, что позволяет сделать вывод о незначительной роли поверхностных состояний на границе раздела в процессах протекания тока в рассмотренном типе гетеропереходов. В гетеропереходах p -Al_xGa_{1-x}As — n -GaAs с сильнолегированными n - ($n > 10^{18}$ см⁻³) и p - ($p > 10^{18}$ см⁻³) областями основным является туннельный механизм протекания тока [202, 261].

Туннельное прохождение носителей тока является

одним из наиболее широко освещенных в литературе механизмов протекания тока в гетеропереходе. Обычно применяется модель туннельного прохождения носителей на разрешенные состояния вблизи границы раздела с последующей рекомбинацией. Причиной появления таких состояний могут быть различные параметры решетки материалов пары или несовершенство технологического процесса эпитаксиального выращивания.

В рассматриваемых гетеропереходах туннельное прохождение тока наблюдалось лишь при сильном легировании материалов пары и не было связано с дефектами на границе раздела. Из исследований спектров электролюминесценции было найдено [263], что

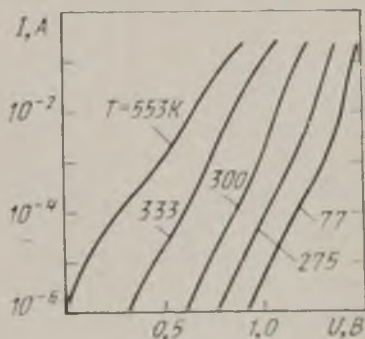


Рис. 85. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики гетероперехода p -Al_xGa_{1-x}As — n -GaAs при различных температурах.

механизм протекания тока в этих гетеропереходах подобен рассмотренному в ряде работ случае вырожденных p - n переходов в GaAs [264]. В области малых токов основным является механизм «диагонального» туннелирования, а при увеличении прямого смещения основным становится механизм заполнения «хвостов» плотности состояний вблизи края валентной зоны в n -GaAs.

Гетеропереходы представляют ряд дополнительных возможностей по сравнению с гомопереходами для изучения процессов электролюминесценции, связанных с заполнением «хвостов» состояний. Так, оказывается возможным исследование отдельно при токовом возбуждении спектров n - и p -материала. При возбуждении фотолюминесценции через широкозонную часть гетероперехода [265] возможно сопоставление спектров электролюминесценции и фотолюминесценции одной и той же области узкозонного полупроводника. Исследования, проведенные в работе [202], позволили установить, что причиной появления «хвостов» плотности состояний, отсутствовавших в исходном n -GaAs, является диффузия акцепторов в n -GaAs при эпитаксиальном выращивании слоя твердого раствора p -типа. При этом увеличение температуры и концентрации акцепторной примеси в расплаве приводит к увеличению протяженности этих хвостов и к увеличению плотности состояний в них. К такому же результату приводит замена германия цинком, что объясняется значительно большим коэффициентом диффузии цинка в GaAs.

На основании результатов этих исследований были найдены условия эпитаксиального выращивания, при которых диффузия акцепторов не приводит к смещению p - n -перехода относительно границы раздела, а также условия контролируемого смещения p - n -перехода, что необходимо, например, при изготовлении инжекционных лазеров с односторонним ограничением [266, 267].

Фотоэлектрические свойства гетеропереходов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$. Типичное спектральное распределение фото-э. д. с. гетеропереходов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$ для различных составов твердых растворов изображено на рис. 86 (образцы освещались пучком, параллельным плоскости p - n -перехода) [259]. Положение длинноволнового края фотоответа для всех образцов близко к краю основного поглощения GaAs

и не зависит от состава твердого раствора. Такой вид спектров свидетельствует об отсутствии разрыва валентной зоны ($\Delta\mathcal{E}_v < kT$), препятствующего разделению носителей из $n\text{-GaAs}$. При исследовании тока, индуцированного электронным зондом, было установлено [260], что разделение носителей, генерированных электронным зондом в гетеропереходе $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$, происходит беспрепятственно как со стороны твердого раствора, так и со стороны GaAs . Такое поведение гетероперехода также соответствует приведенной выше зонной модели.

Поскольку твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ «прозрачен» для излучения с энергией, меньшей его ширины запрещенной зоны, гетеропереход $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$ при освещении его со стороны слоя $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ имеет почти постоянную чувствительность в интервале энергий, равных ширинам запрещенных зон GaAs и твердого раствора, что делает данный тип гетеропереходов перспективным для создания широкополосных приемников излучения.

Фото-э д с, отн. ед.

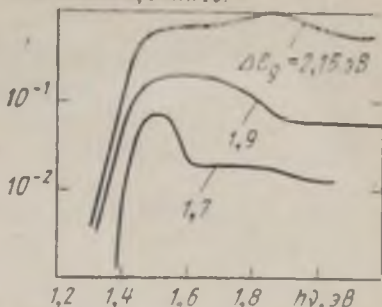


Рис. 86. Спектральное распределение фото-э. д. с. (300 К) гетеропереходов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$ с различной шириной запрещенной зоны твердых растворов.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРИБОРЫ
С ГЕТЕРОПЕРЕХОДАМИ

5.1. Диоды на основе гетеропереходов

Рассматриваемые в настоящем разделе приборы на основе гетеропереходов еще не получили достаточно широкого применения, однако ряд преимуществ, которыми они обладают по сравнению с аналогичными приборами на основе гомопереходов, очевиден.

Высоковольтные диоды

Широкозонные полупроводниковые соединения $A^{III}B^{V}$ и твердые растворы на их основе перспективны для изготовления полупроводниковых диодов на высокие рабочие напряжения, температуры и частоты. Было показано [268], что пробивные напряжения для резких p - n -переходов в $GaAs_{0,65}P_{0,35}$ в 10...20 раз выше, чем для p - n -переходов в кремнии при той же концентрации носителей тока. Вместе с тем, вследствие трудностей очистки широкозонных полупроводниковых соединений от неконтролируемых примесей эти соединения по-прежнему остаются неконкурентноспособными с Ge и Si в одной из наиболее важных областей применения — в производстве диодов и транзисторов.

Основными путями создания диодов на высокие обратные напряжения на основе широкозонных соединений являются:

- получение достаточно чистых монокристаллов;
- создание $p-i-n$ -структур с i -областью, достаточно протяженной, чтобы выдерживать обратные напряжения до $10^3 \dots 10^4$ В, и достаточно узкой, чтобы приведенное сопротивление такой структуры было не более $10^{-3} \dots 10^{-4}$ Ом-см².

Известные надежды на возможность создания на основе GaAs мощных высоковольтных диодов и транзисторов появились после изготовления методами эпитаксиального выращивания сравнительно чистых слоев GaAs [269]. Однако работ, в которых бы сообщалось о получении высококачественных $p-n$ -переходов на основе этих материалов, сравнительно немного. Диоды с обратными напряжениями до 200 В были изготовлены [270] на основе n -GaAs ($n=10^{15}$ см⁻³), полученного газотранспортным методом.

Диоды с обратными напряжениями до 1000 В были изготовлены [271—273] на основе структур с гетеропереходами в системе AlAs—GaAs, полученных методом жидкостной эпитаксии. Ниже приводятся методика изготовления этих диодов и основные результаты их исследования.

Твердые растворы $Al_xGa_{1-x}As$, имеющие из-за малой разницы ковалентных радиусов Al и Ga совершенную кристаллическую структуру при значительно большей, чем у GaAs, ширине запрещенной зоны, перспективны для изготовления высокотемпературных диодов на большие пробивные напряжения. Для диода-выпрямителя применение структуры с изменяющейся шириной запрещенной зоны позволяет удовлетворить нескольким противоречивым требованиям. Получение высоких обратных напряжений требует использования слаболегированных широкозонных материалов. С другой стороны, получение малого сопротивления в пропускном направлении требует низкомных токоотводящих контактов и достаточно больших эффективных длин диффузии инжектированных

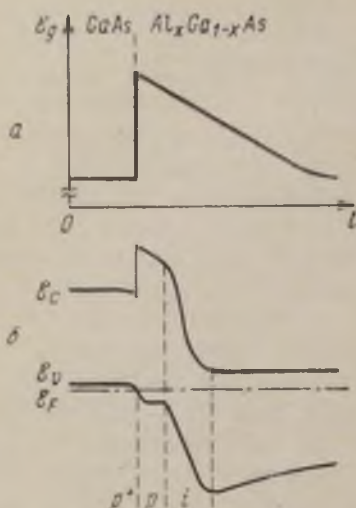


Рис. 87. Изменение ширины запрещенной зоны (а) в структуре с высоковольтным $p-n$ -переходом в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и зонная энергетическая диаграмма структуры (б).

носителей тока в базовой области диода. Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяет структура диода на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с переменной шириной запрещенной зоны (рис. 87). Наличие градиента ширины запрещенной зоны заметно повышает эффективные длины диффузии, а электрическая прочность диода обеспечивается большой шириной запрещенной зоны в области объемного заряда.

Высоковольтные $p-n$ -переходы получались [272] методом жидкостной эпитаксии путем последовательного наращивания на подложке из арсенида галлия p -типа, легиро-

ванной цинком или кадмием ($p=10^{19} \text{ см}^{-3}$), двух слоев твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ переменного состава. Основной особенностью температурного режима процесса изготовления высоковольтных диодов по сравнению с изображенным на рис. 76 является отсутствие выдержки расплава в контакте с подложкой при максимальной температуре T_1 перед началом охлаждения. Благодаря этому в первый момент после начала охлаждения кристаллизуется слой твердого раствора p -типа, легированный акцепторной примесью (Zn или Cd), вошедшей в расплав при частичном растворении подложки перед началом кристаллизации. По мере

роста слоя, вследствие большого давления паров $\text{Zn}(\text{Cd})$, их содержание в расплаве снижается до концентрации, меньшей уровня фона примесей n -типа. В результате получается $p-i-n$ -переход с компенсированным i -слоем, имеющим концентрацию носителей тока $10^{13} \dots 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Для получения информации о характере распределения примесей и изменении области объемного заря-

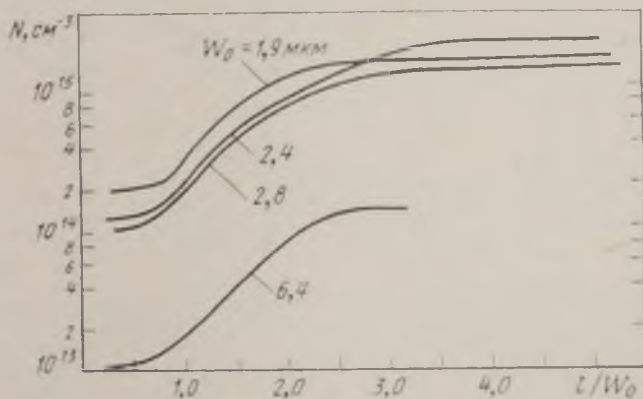


Рис. 88. Зависимость концентрации носителей тока от расстояния, приведенного к ширине области объемного заряда (W_0) при нулевом смещении.

да исследовались [273] вольт-емкостные характеристики диодов и ток, индуцированный на $p-n$ -переходе электронным зондом. Полученное из этих исследований распределение концентрации примеси для нескольких образцов представлено на рис. 88. Концентрация носителей тока порядка $10^{13} \dots 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ вблизи $p-n$ -перехода и увеличивается соответственно до $2 \cdot 10^{14} \dots 2 \cdot 10^{15}$ на расстоянии $5 \dots 15 \text{ мкм}$.

Методом регистрации тока, индуцированного электронным зондом, исследовались [272] зависимости ширины области объемного заряда от величины прило-

женного смещения и характер разделения неосновных носителей тока. Было установлено, что в области напряжений, когда концентрация на границе слоя объемного заряда переменна, зависимость $W=f(U)$ определяется в основном законом изменения концентрации

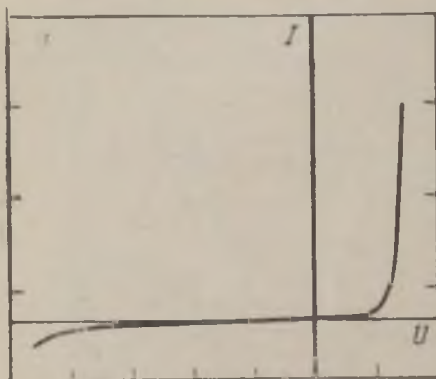


Рис. 89. Вольт-амперная характеристика высоковольтного диода на основе плавного p - n -гетероперехода (площадь p - n -перехода $0,5 \text{ мм}^2$).

Масштаб по вертикали: в пропускном направлении — 10 мА/дел ; в обратном направлении — $0,5 \text{ мА/дел}$. Масштаб по горизонтали: в пропускном направлении — $0,5 \text{ В/дел}$; в обратном направлении — 100 В/дел .

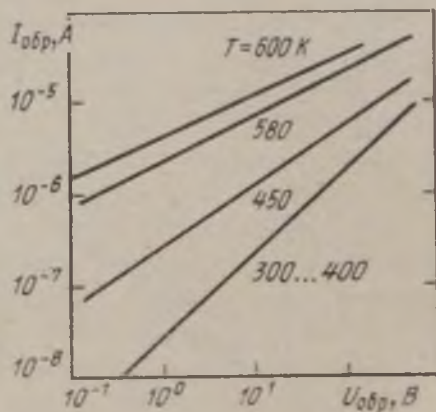


Рис. 90. Обратная ветвь вольт-амперной характеристики при различных температурах (площадь p - n -перехода $0,5 \text{ мм}^2$).

и только при $W \gg W_0$ наблюдается обычная для резкого перехода зависимость $W^2 \sim U - U_{\text{отс}}^C$, где $U_{\text{отс}}^C$ — емкостное напряжение отсечки. Из зависимостей $W=f(U)$ были найдены напряженности поля в области p - n -перехода при пробое: $E_{\text{макс}} = (1 \dots 5) \cdot 10^5 \text{ В/см}$ (300 K). Эти значения меньше критических напряженностей поля в используемых материалах, что свидетельствует, по-видимому, о поверхностном механизме пробоя.

Обратные пробивные напряжения высоковольтных p — n -переходов (рис. 89) составляли в среднем 300 ... 400 В, а для лучших образцов — 800 ... 900 В. В диапазоне температур 300 ... 400 К обратный ток ($I_{обр}$) не зависит от температуры (рис. 90), что является, вероятно, следствием поверхностных «утечек». В интервале температур 400 ... 590 К $I_{обр} \sim \sim U_{обр}^\gamma$, причем γ уменьшается с увеличением температуры ($\gamma=0,5$ при 590 К), т. е. при повышенных температурах доминирующим механизмом протекания обратного тока становится тепловая генерация в слое объемного заряда.

В прямой ветви вольт-амперной характеристики диодов в широком интервале токов (вплоть до 10^3 А/см²) наблюдается квадратичная зависимость тока от напряжения, что может быть связано с модуляцией сопротивления базы диода. Известно, что для повышения пробивных напряжений необходимо уменьшать легирование материала, однако это, особенно в материалах с малой длиной диффузионного смещения, приводит к нежелательному увеличению последовательного сопротивления диодов. Из исследований тока, индуцированного электронным зондом [272], и электролюминесценции диодов [257] было найдено, что в рассматриваемых структурах в твердых растворах постоянного состава длина диффузионного смещения дырок $L_p=5 \dots 11$ мкм и электронов $L_n=5 \dots 7$ мкм. В области переменного состава было обнаружено увеличение эффективной длины диффузионного смещения в несколько раз за счет тянущего электрического поля градиента состава твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$.

Таким образом, в рассматриваемых структурах градиент ширины запрещенной зоны дает возможность заметно увеличить эффективную длину диффузионного смещения носителей, что обеспечивает модуляцию сопротивления толщи диода пропускным током.

Приведенное дифференциальное сопротивление изготовленных на основе этих структур диодов — порядка 10^{-3} Ом·см² при токах $10^2 \dots 10^3$ А/см². Благодаря малым значениям барьерной емкости ($C_b = 2$ пФ/мм²) и времени жизни неосновных носителей рассмотренные диоды могут найти широкое применение в быстродействующих переключающих схемах. Время восстановления диодов при переключении из пропускного направления ($I_{пр} = 80$ мА) в запирающее ($U_{обр} = 40$ В) составляло 10^{-8} с.

Поскольку ширина запрещенной зоны твердых растворов в области p — n -перехода больше 1,5...1,6 эВ, диоды при работе в пропускном направлении излучают красный свет. Этот свет может служить индикатором его работы, что особенно важно, когда применяются диодные матрицы с большим количеством элементов.

Быстродействующие диоды на изотипных гетеропереходах

Инерционность диодов с p — n -переходами связана в основном с эффектом накопления и рассасывания неосновных носителей заряда. В связи с освоением пикосекундного диапазона появилась необходимость создания приборов, в которых бы этот эффект был не просто уменьшен, а устранен полностью.

В изотипных (n — n и p — p) гетеропереходах на границе раздела двух материалов с различной работой выхода возникает потенциальный барьер (рис. 91), подобный барьеру Шоттки, возникающему на границе металл — полупроводник, и диоды на основе этих гетеропереходов могут иметь выпрямляющую вольт-амперную характеристику. Процесс выпрямления в таких диодах связан с движением только основных носителей заряда (электронов или дырок (в зависимости от типа проводимости материалов гетероперехода), поэтому эффекты накопления-рассасывания носителей заряда отсутствуют и быстродействие диодов ограничивается только величиной нелинейного сопротивления и емкости активного элемента. Например, диоды на основе гетероперехода n -Ge— n -Si имели время переключения 0,5...0,9 нс при токе переключения 10 мА [274]. Для изготовления этих диодов был использован метод сплавления в комбинации с методом газотран-

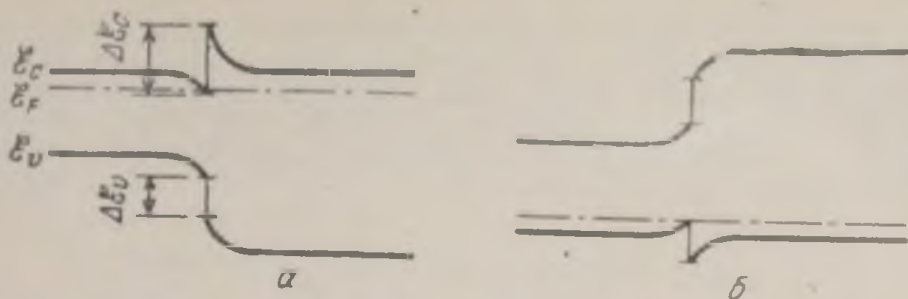


Рис. 91. Зонные диаграммы изотипных $n-n$ (а) и $p-p$ (б) гетеропереходов.

спортных реакций. Основным недостатком этих диодов являются большие обратные токи утечки ($I_{обр} = 15 \dots 50$ мкА при $U_{обр} = 100$ В). Предполагается, что дальнейшее усовершенствование технологии изготовления этих структур, в частности, с использованием метода жидкостной эпитаксии, позволит уменьшить токи утечки, а также снизить время переключения до 0,2 нс.

Туннельные гетеродиоды

Использование структур с гетеропереходами позволяет значительно улучшить параметры туннельных диодов. Пфанном был предложен [275] туннельный диод на основе структуры с тонким слоем узкозонного полупроводника (InSb), заключенного между двумя широкозонными (CdTe). В такой структуре туннельный компонент тока увеличивается по сравнению с обычной структурой туннельного диода, так как туннелирование происходит в узкозонном полупроводнике, а ток инжекции при этом остается минимальным, поскольку он ограничивается потенциальными барьерами широкозонных полупроводников. Рассмотренная структура должна давать выигрыш в величине важнейшего параметра туннельного диода — отношения максимального и минимального токов на падающем участке вольт-амперной характеристики. Однако практическая реализация рассмотренной структуры затруднена из-за необходимости изготовления структуры с очень тонким (100 ... 300 Å) слоем узкозонного полупроводника, заключенного между двумя широкозонными.

Параметры туннельных диодов существенно улучшаются [276] при использовании структуры с одиночным гетеропереходом GaAs — $Ga_xIn_{1-x}As$. Гетеропереходы в этой системе изготавливались методом кристаллизации твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As$ из раствора мышьяка в расплаве индия с галлием на подложке из GaAs. Туннельные диоды на основе этих гетеропереходов имели меньшую степень деградации и большую радиационную стой-

кость, чем обычные туннельные диоды на основе p — n -переходов в GaAs. Кроме того, туннельные диоды на гетеропереходе GaAs—Ga_xIn_{1-x}As имели вольт-амперную характеристику, отличающуюся от вольт-амперной характеристики диодов на основе GaAs тем, что восходящая ветвь у нее сдвинута в сторону меньших напряжений.

5.2. Фотоэлектрические приборы

Использование гетеропереходов позволило в значительной мере улучшить характеристики фотоэлектрических преобразователей по сравнению с аналогичными приборами на основе гомо- p — n -переходов, а также создать новые типы фотоэлектрических приборов.

Преобразователи солнечной энергии

В фотоэлементах с гомо- p — n -переходами, изготовленными на основе материалов с малой длиной диффузионного смещения, фоточувствительность заметно снижается при энергиях фотонов, больших ширины запрещенной зоны материала. При исследовании фотоэлектрических свойств гетеропереходов GaP—GaAs [277, 278], Ge—GaAs [231] было установлено, что использование структур с гетеропереходами может существенно расширить область максимальной спектральной чувствительности и, следовательно, эффективность фотопреобразователя. Однако только при использовании гетеропереходов в системе AlAs—GaAs удалось создать фотоэлементы, по ряду параметров превосходящие аналогичные приборы на основе гомо-переходов в Si и GaAs.

В гл. 4 было показано, что в гетеропереходах p -Al_xGa_{1-x}As— n -GaAs происходит полное разделение генерированных светом электронно-дырочных пар и что этот тип переходов предпочтителен для создания эффективных фотоприемников.

Солнечные преобразователи изготавливались [279] на основе структур (рис. 92), полученных методом

жидкостной эпитаксии. В качестве материала подложек использовался n -GaAs, легированный теллуром до концентрации $(1 \dots 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Слои твердых растворов p - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ легировались цинком и имели толщину $10 \dots 20 \text{ мкм}$. Концентрация носителей тока в p -слое составляла $(1 \dots 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, содержание AlAs в твердых растворах $35 \dots 60 \text{ мол. \%}$, а ширина запрещенной зоны в соответствии с составом была равна $1,9 \dots 2,05 \text{ эВ}$.

На полученные таким образом структуры наносились омические контакты: сплошной к n -GaAs и полосковый (ширина контактных полос $\sim 1 \text{ мм}$) к p - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Площадь исследовавшихся фотоэлементов — $0,2 \dots 1,0 \text{ см}^2$.

Фотоэлементы освещались со стороны более широкого слоя твердого раствора p - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (рис. 92). Свет с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны твердого раствора (E_{g2}), проходит почти без поглощения до узкозонного полупроводника — n -GaAs. Часть этого излучения с энергией, большей ширины запрещенной зоны GaAs (E_{g1}), поглощается в нем и образует электронно-дырочные пары, которые разделяются полем p — n -гетероперехода. В обычных фотоэлементах с гомо- p — n -переходами на основе материалов с малой длиной диффузионного смещения, на-

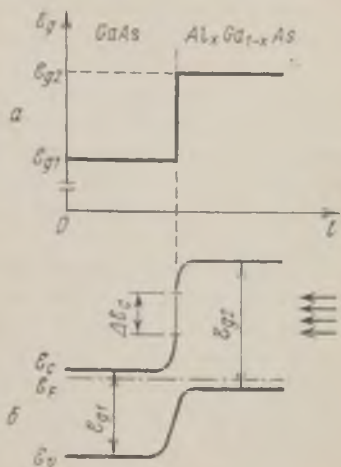


Рис. 92. Изменение ширины запрещенной зоны (а) и зонная энергетическая диаграмма (б) гетерофотоэлемента p - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — n -GaAs.

пример на основе GaAs, fotocувствительность заметно снижается в области собственного поглощения при увеличении энергии фотонов, генерирующих носители вблизи облучаемой поверхности фотоэлемента. В фотоэлементах на основе гетеропереходов генерация носителей происходит непосредственно в области $p-n$ -перехода, что позволяет существенно расширить область максимальной спектральной чувствительности и, следовательно, эффективность фотопреобразователя.

Спектральное распределение фототока, пересчитанное на равную энергию по длинам волн (I/W), приведено на рис. 93. На этом же рисунке показано спектральное распределение коэффициента разделения Q ,

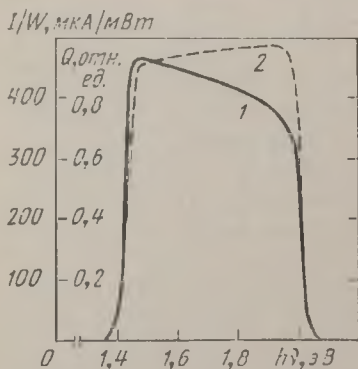


Рис. 93. Спектральное распределение фототока короткого замыкания (1) и коэффициента разделения (2) при 300 К фотоэлемента на основе гетероперехода $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$.

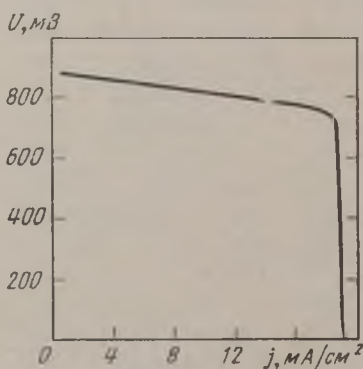


Рис. 94. Нагрузочная характеристика гетерофотоэлемента $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$ (300 К).

рассчитанное с учетом коэффициента отражения. (Зеркальное отражение поверхности твердых растворов с $\mathcal{E}_g = 1,95 \dots 2,05$ эВ в диапазоне чувствительности гетерофотоэлемента порядка 25%). Значение Q в интервале энергий 1,45 ... 1,95 эВ близко к едини-

це, что свидетельствует о пренебрежимо малой величине потерь, связанных с рекомбинацией фотоносителей на границе раздела гетероперехода и в объеме до разделения полем перехода. Благодаря этому в интервале энергий 1,45 ... 1,95 эВ наблюдается лишь незначительное уменьшение спектральной чувствительности.

Типичная нагрузочная характеристика плотность тока — напряжение фотоэлемента, измеренная при световом потоке мощностью 1375 Вт/м^2 , имеющем спектральное распределение излучения внеатмосферного солнца, приведена на рис. 94. Форма зависимости показывает, что внутреннее рассеяние мощности, а значит и внутреннее последовательное сопротивление преобразователя малы. Основные параметры фотоэлементов при 300 К определены из рассмотренных характеристик: 1) напряжение холостого хода $U_{xx} = 0,87 \dots 0,95 \text{ В}$; 2) ток короткого замыкания $I_{кз} = 15 \dots 20 \text{ мА/см}^2$; 3) к. п. д. для солнечного излучения $\eta_0 = 8 \dots 9\%$, к. п. д. после нанесения просветляющего покрытия $\eta = 10 \dots 11\%$; 4) коэффициент заполнения $\gamma = (I_0 U_0) / (I_{кз} U_{xx}) = 0,74 \dots 0,8$, где I_0 и U_0 — фототок и фотонапряжение, соответствующие оптимальной нагрузке. При температуре 600 К к. п. д. фотоэлементов составляет 3%.

Приведенные здесь параметры гетерофотоэлементов при 300 К близки к оптимальным для преобразователей на основе гомо-*p-n*-переходов и превосходят их при высоких температурах. Не менее важным достоинством рассмотренных гетерофотоэлементов по сравнению с фотоэлементами на основе «мелких» диффузионных *p-n*-переходов в GaAs с глубиной залегания перехода порядка 1 мкм является их технологичность (благодаря возможности использования метода жидкостной эпитаксии) и стабильность параметров (благодаря большой глубине залегания перехода — 10 ... 20 мкм).

В связи с появлением квантовых генераторов оптического диапазона возникла необходимость создания быстродействующих фотодиодов с селективной спектральной областью чувствительности. Как уже отмечалось, в отличие от фотоэлементов с гомо- $p-n$ -переходами, в гетерофотоэлементах области генерации и разделения носителей тока совмещены, что позволяет значительно уменьшить их инерционность. Спектральное распределение фоточувствительности в гетеропереходах обычно имеет вид плато, ограниченного резким падением чувствительности при энергиях, равных ширинам запрещенных зон контактирующих материалов. Эта особенность гетеропереходов позволяет изготавливать фотоэлементы с чувствительностью в заданном спектральном диапазоне. Например, для гетеропереходов в системе $AlAs-GaAs$ этот диапазон энергий находится в пределах 1,4 ... 2,1 эВ (наиболее узкозонным компонентом может быть $GaAs$, а наиболее широкозонным — твердые растворы $Al_xGa_{1-x}As$ состава, стабильного на воздухе).

Селективные фотоэлементы были изготовлены [280] на основе гетеропереходов в системе $AlAs-GaAs$ последовательным наращиванием на подложку из $n-GaAs$ двух слоев твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ различного состава и типа проводимости (рис. 95).

Спектральное положение максимума чувствительности такого фотоэлемента (рис. 96) определяется величиной $\mathcal{E}_{g1}$, а ширина полосы чувствительности — разностью $\mathcal{E}_{g2} - \mathcal{E}_{g1}$. Типичные значения коэффициента разделения $Q = 0,6 \dots 0,7$, а ширины полосы чувствительности 0,02 ... 0,04 эВ.

При использовании других гетеропереходов могут быть получены быстродействующие фотоэлементы как

в более длинноволновой ($h\nu < 1,4$ эВ), так и в коротковолновой ($h\nu > 2,1$ эВ) областях спектра.

Пара Ge—GaAs является перспективной для создания быстродействующих фотодиодов в инфракрасной области спектра, так как спектральная характе-

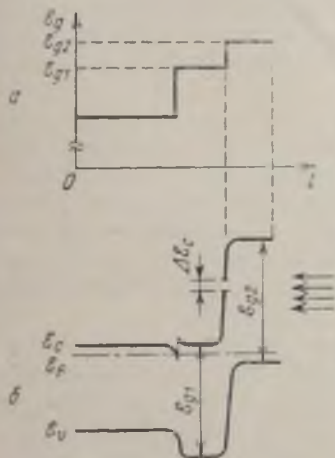


Рис. 95. Изменение ширины запрещенной зоны (а) и зонная энергетическая диаграмма (б) селективного гетерофотоэлемента на основе гетеропереходов в системе AlAs—GaAs.

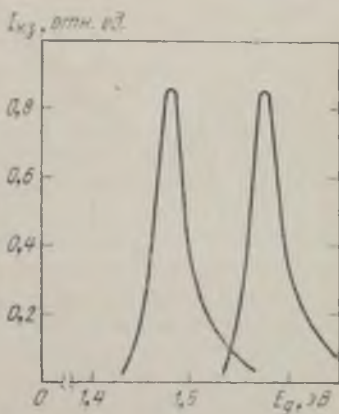


Рис. 96. Спектры фоточувствительности двух селективных гетерофотоэлементов.

ристика p — n -гетероперехода Ge—GaAs имеет вид плато в интервале энергий 0,7 ... 1,4 эВ [231]. Быстродействующие селективные фотоприемники в коротковолновой области спектра могут быть созданы, например, на основе гетеропереходов в системах AlP—GaP, AlP—InP.

Как известно, при неравномерном освещении p — n -перехода возникает продольное фотонапряжение, действующее параллельно переходу [281]. Наличие этого «продольного» фотоэффекта позволило создать координатно-чувствительные фотоэлементы, область применения которых в различных системах автоматики очень широка.

Для получения максимальной величины продольной фоточувствительности необходимо полное разделение переходом генерированных светом электронно-дырочных пар и высокое сопротивление той части перехода, с контактов к которой снимается продольное фотонапряжение. Для широкозонных полупроводников типа GaAs эти требования трудно выполнимы при использовании гомо- p — n -переходов.

Координатно-чувствительные фотоэлементы с высокой продольной чувствительностью, сохраняющейся при повышенных температурах, были изготовлены [282] на основе гетероперехода p -Al_xGa_{1-x}As— n -GaAs. Гетеропереходы получались методом жидкостной эпитаксии. В качестве подложки использовался n -GaAs, нелегированный ($n=10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$) или легированный ($n=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-5}$) теллуром. Слои твердых растворов p -типа легировали германием.

Выбор германия обусловлен тем, что твердые растворы Al_xGa_{1-x}As, легированные германием, при содержании AlAs более 35 ... 40 мол. % получают высокоомными, что связано с увеличением энергии активации акцепторного уровня германия вблизи точки перехода от «прямых» к «непрямым» составам [143]. Типичное значение сопротивления слоев на единицу длины составляло $5 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при толщине слоя твердого раствора 50 мкм и содержании AlAs в слое 50 ... 60 ат. %.

Образцы координатно-чувствительных фотоэлементов имели прямоугольную форму ($0,6 \times 5$ мм), два контакта по краям образца со стороны слоя и сплошной контакт со стороны подложки (рис. 97). Образцы освещались со стороны слоя твердого раствора, а продольное фотонапряжение U снималось с двух контактов к слою. Основной характеристикой координатно-чувствительных фотоэлементов является зависимость продольного фотонапряжения от положения светового зонда (рис. 97,б). Величина фоточувствительности при 300 К составляла 1000 мВ/мВт·мм при освещении лампой накаливания с яркостной температурой нити 2700 К. Измерения фоточувствительности при повышенных температурах показали, что вплоть до температуры 500 К зависимость продольного фотонапряжения от координаты сохраняется, а величина чувствительности остается на достаточно высоком уровне.

5.3. Источники спонтанного излучения

Разработка источников спонтанного излучения на основе гетеропереходов в твердых растворах позволяет улучшить параметры этого типа приборов по сравнению с диодами на основе гомо- $p-n$ -переходов.

Электролюминесцентные структуры с гетеропереходами

В гл. 3 было показано, что основной причиной уменьшения внешнего квантового выхода источников спонтанного излучения на основе гомопереходов является поглощение излучения внутри кристалла при прохождении света от $p-n$ -перехода до границы раздела кристалл — воздух.

Для уменьшения этих потерь в структурах с гомопереходами уменьшают энергию излучения, используя, например, в качестве легирующей примеси в GaAs

кремний, что приводит к образованию в запрещенной зоне протяженных «хвостов» плотности состояний и к уменьшению энергии излучения. Однако этот путь, хотя и позволяет значительно повысить внешний квантовый выход в источниках спонтанного излучения, имеет ряд недостатков: возрастает инерционность источников; смещается в длинноволновую область энергия излучения (в GaAs от 1,4 эВ до 1,32 эВ при 300 К). Этих недостатков не имеют структуры с гетеропереходами, в которых «краевое» излучение, генерируемое в узкозонном материале гетероперехода, выводится без существенного самопоглощения через широкозонный материал.

На рис. 98 схематически изображено несколько

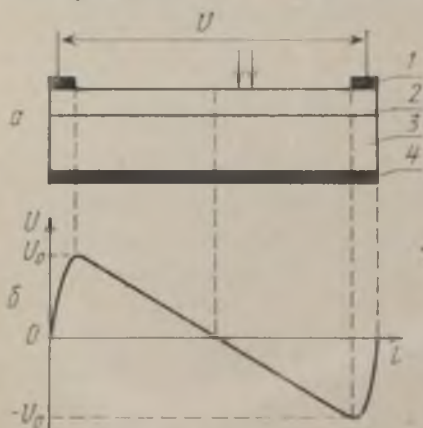


Рис. 97. Схематическое изображение координатно-чувствительного гетерофотоэлемента (а) и зависимость продольного фотонапряжения от координаты зонда (б):

1 — полосковый контакт к слою;
2 — слой твердого раствора $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 3 — подложка $n\text{-GaAs}$; 4 — сплошной контакт к подложке.

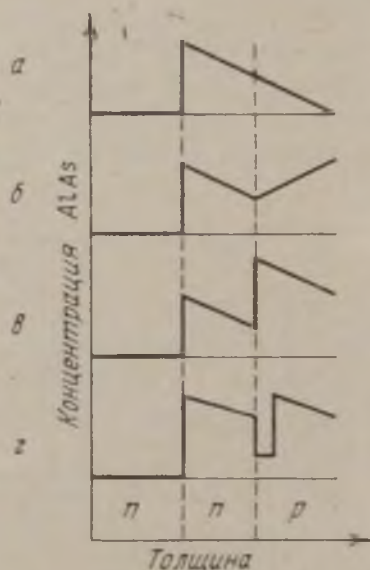


Рис. 98. Схематическое изображение изменения ширины запрещенной зоны в структурах с гетеропереходами для эффективных источников спонтанного излучения.

структур с плавными и резкими гетеропереходами, представляющих интерес для изготовления на их основе эффективных источников спонтанного излучения. В структуре, изображенной на рис. 98,а (плавный $p-n$ -гетеропереход), излучение может быть выведено без самопоглощения через широкозонную область плавного гетероперехода (после сошлифовки узкозонной подложки). В структуре, изображенной на рис. 98,б (симметричная структура с плавным гетеропереходом), $p-n$ -переход расположен в наиболее узкозонной части и излучение может выводиться как через n -, так и через p -область. Вывод излучения в обе стороны без самопоглощения может осуществляться также и в структурах с резкими гетеропереходами (рис. 98,в — одиночный гетеропереход и рис. 98,г — структура с тонким слоем узкозонного полупроводника, заключенным между двумя широкозонными).

Все рассмотренные структуры могут быть изготовлены методом жидкостной эпитаксии, кристаллизацией твердых растворов типа $Al_xGa_{1-x}As$ ($Ga_xIn_{1-x}P$, GaP_xAs_{1-x} и др.) с плавным или резким изменением состава.

Люминесцентные свойства твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$

Твердые растворы $Al_xGa_{1-x}As$ являются в настоящее время наиболее перспективным полупроводниковым материалом для источников спонтанного и когерентного света в видимой области спектра, так как «прямая» зонная структура в этом материале сохраняется вплоть до составов с шириной запрещенной зоны более 1,9 эВ при 300 К, а сами твердые растворы $Al_xGa_{1-x}As$ благодаря малому различию атомных радиусов Al и Ga имеют совершенную кристаллическую

структуру. Как было показано в гл. 2, твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в отличие от ряда других материалов, например $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, можно легко получить методом жидкостной эпитаксии, обеспечивающим наибольший выход излучательной рекомбинации по сравнению с другими методами выращивания кристаллов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [191, 193, 194].

В данном разделе будут приведены результаты исследования люминесцентных свойств твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ методом фотолюминесценции. Сравнение этих данных с результатами исследования инжекционной люминесценции будет сделано в следующем параграфе, посвященном технологии изготовления и исследованию источников спонтанного излучения.

Твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ получались на подложках из GaAs охлаждением в токе водорода раствора-расплава галлий — алюминий — мышьяк от 800 ... 900 °C со скоростью 50 ... 150 °C/ч в температурном интервале 20 ... 30 °C, после чего расплав удалялся с поверхности эпитаксиального слоя и система охлаждалась до комнатной температуры. Такой режим эпитаксиального выращивания позволял управлять составом твердого раствора на поверхности структуры изменяя содержание Al в жидкой фазе. Легирование твердых растворов осуществлялось добавлением в расплав донорных (теллур, олово, кремний) или акцепторных (цинк, германий) примесей.

Фотолюминесценция твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ *n*-типа. Вид коротковолновой части спектра фотолюминесценции нелегированных «прямых» твердых растворов *n*- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ подобен спектру нелегированного *n*-GaAs. «Краевое» излучение при 77 и 300 К состоит из одной узкой полосы, обусловленной рекомбинацией свободных и связанных электронно-дырочных пар через мелкие донорные уровни [283, 284].

Кроме «краевого» излучения в спектрах фотолюминесценции, как правило, наблюдаются длинноволновые полосы. Для твердых растворов с небольшим содержанием AlAs ($E_g \leq 1,86$ эВ при 77 К) основной по интенсивности длинноволновой полосой является полоса, соответствующая полосе 1,4 эВ (77 К) в спектре *n*-GaAs. Энергетический зазор между ней и «краевой» полосой излучения увеличивается с ростом содержания Al и при $E_g \approx 1,86$ эВ составляет около 0,22 эВ.

Люминесцентные свойства твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$, легированных оловом и теллуром, исследовались в работе [284]. Твердые растворы получались на подложке из *n*-GaAs охлаждением растворов-расплавов Al—Ga—As в температурном интервале 800 ... 775 °C со скоростью 2 °C/мин.

В спектрах фотолюминесценции твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$, легированных оловом, при 77 и 300 К наибольшей по интенсивности является «краевая» полоса излучения. Имеется также широкая длинноволновая полоса, энергия максимума которой монотонно смещается в область меньших энергий при уменьшении содержания AlAs в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$ от 1,5 эВ при $x=0,3$ до 1,3 эВ при $x=0$. В GaAs, легированном оловом, ранее наблюдалась [195] соответствующая полоса, связанная с переходами электронов из зоны проводимости на глубокий акцепторный уровень, образующийся в результате замещения атомов As в кристаллической решетке атомами Sn.

Зависимость интенсивности полос люминесценции от концентрации Sn в твердом растворе с содержанием AlAs 30 мол. % исследовалась при 77 К. Интенсивность «краевой» полосы имеет максимум при концентрации основных носителей $1 \cdot 10^{17}$ см⁻³, а интенсивность длинноволновой полосы монотонно увеличивается с увеличением концентрации основных носителей тока и при $n > 7 \cdot 10^{17}$ см⁻³ длинноволновая полоса превышает по интенсивности «краевую».

При увеличении ширины запрещенной зоны твердых растворов и фиксированном легировании оловом ($n = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в области «прямых» составов интенсивность «краевой» полосы излучения при 77 К увеличивается приблизительно на порядок, а интенсивность длинноволновой полосы практически не изменяется.

Вблизи перехода к «непрямым» составам ($x > 0,3 \dots 0,35$) интенсивность обеих полос люминесценции резко снижается, и появляются новые полосы, связанные с переходами электронов из не прямой зоны в валентную или на мелкий акцепторный уровень.

При легировании теллуром в области «прямых» составов основной по интенсивности является «краевая» полоса. Положение максимума длинноволновой полосы смещается в область меньших энергий с уменьшением содержания AlAs в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от 1,4 эВ (77 К) при $x=0,38$ до 1,22 эВ при $x=0$. Подобная полоса наблюдалась ранее и другими авторами [194] в спектрах фотолюминесценции эпитаксиального GaAs, легированного теллуром.

Фотолюминесценция твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ *p*-типа. Исследование фотолюминесценции производилось на слоях, выращенных из расплава Al—Ga—As с добавками цинка или германия. Легирование цинком осуществлялось либо введением его в расплав, либо диффузией Zn из газовой фазы в слои твердых растворов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Выращивание слоев *p*-типа производилось при охлаждении раствора от 720 до 670 °С, а диффузия — при 750 °С в течение 1 ч из источника, содержащего 10% Zn и 90% Ga.

Введение Zn в твердый раствор приводит к появлению новой полосы излучения, расстояние которой от квазимеридиальной полосы при 4,2 К составляет 25 ... 30 МэВ для прямых твердых растворов и 60 ... 70 МэВ для не прямых. Эти результаты свидетельствуют о том, что глубина водородоподобного акцепторного уровня в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ со-

ставляет 25 ... 30 МэВ и почти не зависит от состава твердых растворов. Для прямых твердых растворов глубина донорного уровня не превышает 5 МэВ и энергетический зазор между «краевой» полосой и «донорно-акцепторной» почти полностью определяется глубиной акцепторного уровня. В непрямых твердых растворах энергия ионизации донорного уровня возрастает до 30 МэВ, вследствие чего энергия донорно-акцепторной полосы становится меньше ширины запрещенной зоны на 60 ... 70 МэВ.

Германий широко используется для получения твердых растворов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Низкая упругость пара и малая величина коэффициента диффузии делает легирование германием особенно привлекательным при изготовлении гетеропереходов и ряда полупроводниковых приборов на их основе: источников спонтанного излучения, инжекционных гетеролазеров и др.

Твердые растворы $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, легированные германием, получались на подложках из $n\text{-GaAs}$ в среде водорода охлаждением растворов-расплавов Al-Ga-As в интервале 900 ... 870 или 820 ... 760 °C со скоростью 1 °C/мин [143].

Квазимежзонное излучение в спектрах фотолюминесценции нелегированных твердых растворов при 77 К состоит из одной узкой полосы (А). Легирование германием приводит к появлению новой полосы (С). Энергетический зазор между максимумами полос А и С возрастает при увеличении содержания AlAs в твердом растворе (рис. 99). Полоса С связана с излучательными переходами на акцепторные уровни Ge, находящегося на местах мышьяка. Аналогичная полоса излучения имеется и в $p\text{-GaAs}$, легированном германием [196].

Более резкое увеличение энергетического зазора между шириной запрещенной зоны и полосой С при переходе к «непрямым» составам обусловлено, вероятно, изменением механизма рекомбинации, например,

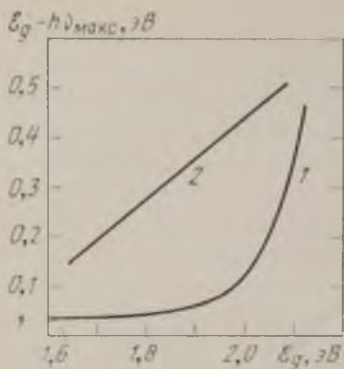


Рис. 99. Зависимости энергетических зазоров между максимумами полос А и С (1) и А и D (2) от ширины запрещенной зоны твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

участием в рекомбинации глубоких донорных уровней, связанных с непрямым минимумом зоны проводимости.

Углубление акцепторного уровня Ge при увеличении содержания AlAs в твердом растворе отражает общую закономерность в поведении примесей в полупроводниковых твердых растворах. В твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ энергетическое положение уровня Zn не меняется с составом [285], а в твердых растворах $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ про-

исходит углубление уровня Zn с увеличением содержания фосфора [286] подобно поведению Ge и Si в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Объяснить это можно следующим. При легировании твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ цинком, который замещает в подрешетке атомы Ga или Al, изменение состава твердого раствора не приводит к изменению ближайшего окружения (мышьяка) примесного центра. При легировании твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ германием (кремнием), а также при легировании цинком твердых растворов $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, изменение состава приводит к изменению ближайшего окружения и к отклонению от кулоновского потенциала вблизи ядра примеси. Таким образом, изменение состава твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при легировании германием эквивалентно изменению сорта легирующей примеси.

При концентрациях Ge в расплаве, больших 0,2 ат. %, в спектре фотолюминесценции твердых рас-

творов появляется также длинноволновая полоса D , энергия максимума которой слабо зависит от состава и составляет 1,5 ... 1,58 эВ, а расстояние между полосами A и D возрастает прямо пропорционально увеличению ширины запрещенной зоны твердого раствора (рис. 99). Появление этой полосы при высоком уровне легирования, по-видимому, связано с образованием комплексов с участием Ge.

Зависимость люминесцентных свойств твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ от состава. Исследованию зависимости электролюминесцентных свойств гомо- и гетеропереходов на основе твердых растворов в системе $AlAs - GaAs$, полученных методом жидкостной эпитаксии от состава, посвящен ряд работ [287, 288]. Однако интерпретация данных, полученных при электролюминесценции, осложнена тем, что квантовый выход и положение максимума краевой полосы излучения определяются не только составом твердых растворов, но и рядом таких факторов, как самопоглощение, характер распределения легирующих примесей и соотношение электронного и дырочного компонентов тока. Поэтому более надежными являются данные по зависимости люминесцентных свойств твердых растворов от состава, полученные из исследования фотолюминесценции однородно легированных образцов.

На рис. 100 изображены зависимости интегральной интенсивности излучения в «краевой» полосе от положения максимума этой полосы в спектрах фотолюминесценции твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ n - и p -типа проводимости (n — нелегирован, p — легирован цинком). Из этих зависимостей видно, что в области «прямых» составов квантовый выход излучения практически постоянен, а дальнейшее увеличение содержания $AlAs$ в твердом растворе вызывает быстрое падение интенсивности излучательной рекомбинации.

Физической причиной резкого уменьшения квантового выхода в области перехода к «непрямым» соста-

вам является переход электронов из «прямого» минимума в «непрямой» и возрастание вследствие этого доли безызлучательной рекомбинации.

Данные, приведенные на рис. 100, свидетельствуют также о том, что уменьшение энергетического зазора между прямым и непрямым минимумами оказыва-

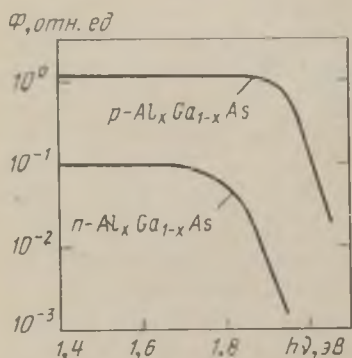


Рис. 100. Зависимость интегральной интенсивности излучения в «краевой» полосе от ее энергетического положения в спектрах фотолуминесценции твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

ет более сильное влияние на интенсивность излучательной рекомбинации в n -материале, чем в твердых растворах p -типа. Более того, прямые излучательные переходы оказывается возможным наблюдать в $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с непрямой зонной структурой вплоть до $x=0,47$ и $h\nu=2,03$ эВ (300 К).

Такое поведение твердых растворов $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ объясняется тем, что время жизни, определяемое вероятностью прямых переходов, значительно меньше, чем при непрямым переходах, и поэтому даже в области непря-

мых составов вблизи точки перехода интегральная интенсивность излучательной рекомбинации определяется в основном прямыми переходами. В материале же n -типа квантовый выход излучательной рекомбинации на порядок меньше, чем в твердых растворах p -типа, и его значение определяется, главным образом, интенсивностью безызлучательных переходов из прямого минимума. Вблизи перехода к непрямым составам концентрация равновесных электронов в прямом минимуме падает, роль безызлучательных пере-

ходов возрастает, что приводит к уменьшению интегральной интенсивности фотолюминесценции.

Таким образом, из совокупности приведенных данных можно сделать вывод, что наилучшим материалом для активной области источников спонтанного и когерентного излучения в видимой области спектра являются твердые растворы $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, легированные цинком.

Структуры с плавными гетеропереходами

Электролюминесцентные структуры с плавными p — n -гетеропереходами могут быть получены либо диффузией примеси в твердые растворы с переменной шириной запрещенной зоны, либо заменой типа легирующей примеси в процессе кристаллизации твердых растворов переменного состава.

Для получения источников спонтанного излучения с максимальной яркостью необходимо сочетание высокого внешнего квантового выхода и достаточно высокого значения энергии излучения. Поэтому оптимальным является легирование материала активной области мелкими донорными или акцепторными примесями, обеспечивающими максимальное значение внутреннего квантового выхода, и осуществление вывода излучения через широкозонный материал. Как было показано выше, при использовании в активной области твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ оптимальной легирующей примесью является Zn. Плавные p — n -гетеропереходы в таких растворах, полученные изменением типа проводимости эпитаксиального слоя в процессе кристаллизации из раствора-расплава, исследовались в работах [257, 272, 289].

Электролюминесцентные структуры изготавливались [257, 272] в процессе роста слоев твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложках из $p\text{-GaAs}$ охлаждением раствора-расплава $\text{Al—Ga—As—Zn(Cd)—Te}$ в интервале температур $1000 \dots 900^\circ\text{C}$.

Соотношение акцепторной и донорной примесей устанавливалось таким, чтобы в момент начала охлаждения кристаллизовался слой p -типа. По мере кристаллизации вследствие большой упругости паров акцепторных примесей (Zn или Cd) их содержание в расплаве уменьшалось, что приводило к снижению количества акцепторов в твердом растворе до концентрации, меньшей уровня фона n -типа примеси и изменению типа проводимости кристаллизуемого слоя. Электронно-дырочный переход в изготовленных таким образом структурах находился в твердом растворе с переменным содержанием $AlAs$, уменьшающимся к поверхности слоя почти до нуля (см. рис. 87).

Кристаллизация вблизи поверхности твердых растворов, близких по составу к $GaAs$, значительно упрощает задачу изготовления низкоомных, невыпрямляющих контактов. Трудность приготовления низкоомных токоотводящих контактов к твердым растворам $Al_xGa_{1-x}As$ с содержанием $AlAs$, большим 10 ... 20 мол. %, отмечалась в работе [290]. Сопротивление исследовавшихся в этой работе диодов составляло 50 ... 100 Ом, что на два порядка выше сопротивления диодов такой же площади, изготовленных на основе рассмотренной выше структуры с переменным составом твердых растворов.

Типичный спектр электролюминесценции плавного p — n -гетероперехода изображен на рис. 101. Несмотря на то, что в данном образце p — n -переход расположен на расстоянии 35 мкм от подложки из p - $GaAs$, в спектре нижеэжекционной люминесценции кроме полосы, связанной с рекомбинацией в твердом растворе, наблюдается полоса излучения из p - $GaAs$. При малых токах, когда длина диффузионного смещения электронов меньше, чем ширина p -области твердых растворов, рекомбинационное излучение из p - $GaAs$ определяется оптическим возбуждением светом, генерируемым в твердых растворах.

С увеличением тока область рекомбинации в твердом растворе расширяется и в спектре излучения из p -слоя появляется заметная доля достаточно высокоэнергетического излучения, связанного с рекомбинацией непосредственно вблизи границы подложка — слой. Такое изменение вида спектра свидетельствует об увеличении длины дрейфа вследствие компенсации приложенным напряжением электрического поля, обусловленного наличием переменной ширины запрещенной зоны. Начиная с этих токов, рекомбинационное излучение из p -GaAs определяется не только оптическим возбуждением, но и инжекцией неравновесных электронов, прошедших через p -твердый раствор. При дальнейшем увеличении тока в излучении из твердых растворов преобладающей становится его наиболее коротковолновая часть (рис. 101, кривая для $j=10^3$ А/см²). Появление этого максимума связано с образованием потенциального «мешка» в области твердых растворов вблизи эпитаксиальной границы.

Таким образом, в рассмотренных структурах удается наблюдать существенное смещение максимума излучения в коротковолновую область вследствие увеличения длины дрейфа неосновных носителей под действием внешнего напряжения. В данном случае это смещение составляет 0,3 эВ, что значительно превышает аналогичное смещение, наблюдавшееся на других материалах с переменной шириной запрещенной зоны [291], и делает перспективным использование

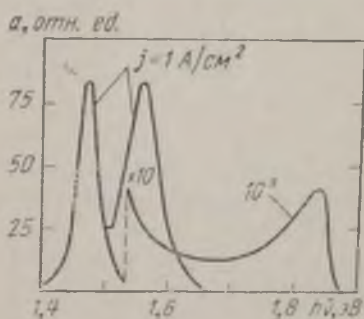


Рис. 101. Спектры электролюминесценции плавного p — n -гетероперехода на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при плотностях тока.

кристаллов твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ переменного состава для создания твердотельных преобразователей инфракрасного излучения в видимое.

В работах [289, 292] p — n -переходы в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ получались добавлением в расплав в процессе кристаллизации легирующей примеси (Zn или Te), изменяющей тип проводимости кристаллизующегося слоя. На основе полученных таким образом структур были изготовлены светодиоды, в которых излучение выводилось через широкозонную область. Максимальное значение внешнего квантового выхода в видимой области спектра $\eta = 6\%$ получено при $h\nu = 1,65$ эВ (300 К), а максимальную яркость имели диоды, излучающие свет с энергией 1,83 эВ при внешнем квантовом выходе 0,8% [292].

Электронно-дырочный переход в процессе кристаллизации из раствора-расплава может быть получен и при использовании для легирования n - и p -областей только одной амфотерной примеси. Для твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, как и для GaAs, такой примесью является Si. Электролюминесцентные структуры изготавливались [293, 294] в течение одного цикла охлаждения кристаллизацией твердых растворов на подложке n -GaAs из раствора As в расплаве Ga, содержащем Al и Si. При этом концентрация алюминия в расплаве варьировалась в пределах от 0,2 до 1,8 ат. %, а концентрация кремния поддерживалась порядка 0,2 ат. %.

При температуре начала охлаждения (900 °C) кремний замещает в кристаллической решетке атомы Ga или Al, т. е. является донорной примесью. Поэтому на подложке сначала кристаллизуется слой твердого раствора n -типа.

При меньших температурах Si начинает замещать в решетке атомы As, что приводит к кристаллизации вблизи поверхности структуры слоя твердого раствора p -типа. Типичные толщины полученных таким образом

структур: слой n -типа — 25 мкм, слой p -типа — 40 ... 60 мкм.

В спектрах электролюминесценции диодов, изготовленных на основе этих структур (излучение выводилось в направлении, параллельном плоскости p — n -перехода), в области прямых составов имеется широкая полоса с энергией максимума при 300 К на

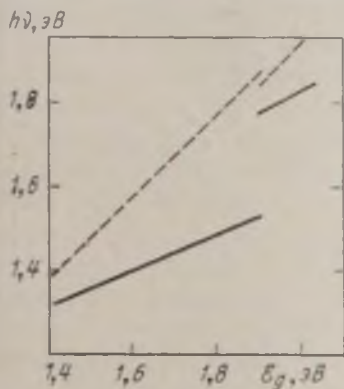


Рис. 102. Зависимость энергии максимума излучения из p — n -переходов на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от ширины запрещенной зоны твердого раствора:

— p - и n -области легированы Si;
 - - - p - и n -области легированы соответственно Zn и Te.

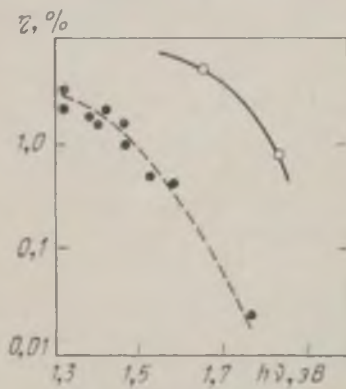


Рис. 103. Зависимость внешнего квантового выхода светодиодов на основе p — n -переходов в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от энергии максимума излучения:

— p - и n -области легированы Zn и Te; - - - p - и n -области легированы Si.

0,1 ... 0,35 эВ меньшей, чем ширина запрещенной зоны твердого раствора в месте расположения p — n -перехода (рис. 102). В области не прямых составов разница $E_g - h\nu_{\text{макс}}$ порядка 0,1 ... 0,2 эВ.

Внешний квантовый выход в светодиодах, в которых p - и n -области легированы кремнием, уменьшается с увеличением содержания AlAs от 2 ... 4% при $h\nu = 1,32$ эВ до 0,025% при $h\nu = 1,77$ эВ (рис. 103). Из сравнения этих кривых можно сделать следующий

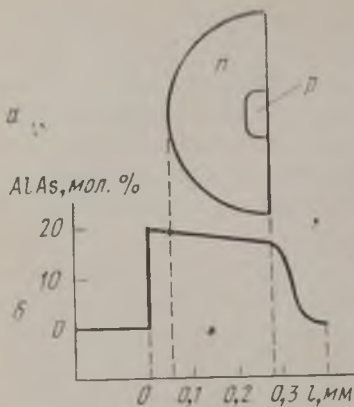


Рис. 104. Схематическое изображение полусферического источника спонтанного излучения (а) на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и изменение концентрации AlAs по толщине эпитаксиальной структуры (б).

вывод: в структурах с гетеропереходами в системе AlAs—GaAs, в которых излучение выводится через широкозонный материал, наиболее эффективные источники спонтанного излучения в видимой области спектра получают при легировании «мелкими» донорными (Te) и акцепторными (Zn) примесями.

В работе [295] для увеличения внешнего квантового выхода была использована полусферическая конструкция светодиода. Сначала на подложке из $n\text{-GaAs}$ из раствора-расплава выращивался слой твердого раствора $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ толщиной 400 мкм с шириной за-

прецессенной зоны, уменьшающейся к поверхности слоя (рис. 104). Затем в слой локальной диффузией вводили цинк (диаметр диффузионной области 100 мкм), подложка сошлифовывалась и из твердого раствора $n\text{-типа}$ изготавливалась полусфера диаметром 450 мкм с $p\text{-областью}$ в центре полусферы. Излучение, генерируемое в области $p\text{—}n\text{-перехода}$, в такой структуре выводилось без существенного самопоглощения внутри кристалла. Максимальное значение внешнего квантового выхода в изготовленных таким образом светодиодах при 300 К составляло 14% при энергии излучения 1,52 эВ и 4% при 1,78 эВ.

Кроме твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, для изготовления источников спонтанного излучения в видимой области спектра представляют интерес также твердые

растворы $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ и $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$. Твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ перспективны для изготовления на их основе эффективных источников излучения в зеленой области спектра, так как этот материал имеет прямую структуру зон до 2,2 эВ (300 К). Твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ получались из раствора-расплава по методу Бриджмена в отпаянной ампуле [296]. Электронно-дырочные переходы изготавливались диффузией цинка [297].

Внешний квантовый выход электролюминесцентных диодов существенно не менялся при изменении состава вблизи переходной области и составлял 0,04% для диода с энергией максимума излучения 2,06 эВ и 0,06% при $h\nu = 1,91$ эВ.

Структуры с резкими гетеропереходами

Такие структуры обладают рядом преимуществ перед структурами с плавными гетеропереходами. В светодиодах на основе резких гетеропереходов может быть уменьшено самопоглощение излучения внутри кристалла из-за более быстрого увеличения ширины запрещенной зоны области, через которую выводится излучение. Кроме того, здесь можно осуществить оптимальное легирование активной области и практически полностью устранить инжекцию носителей в пассивные области.

Для получения эффективных источников излучения на основе структур с резкими гетеропереходами необходимо, чтобы граница раздела контактирующих материалов не вносила большого количества центров безызлучательной рекомбинации. Это ограничивает выбор материалов и объясняет, почему подобные структуры находят ограниченное применение несмотря на их очевидные преимущества.

Как было показано выше, в резких гетеропереходах в системе $\text{AlAs}-\text{GaAs}$ отсутствуют дополнительные центры безызлучательной рекомбинации, связан-

ные с изменением состава на границе раздела. Структуры типа изображенных на рис. 98, в, г получались методом последовательного наращивания в течение одного технологического цикла нескольких слоев твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке из $n\text{-GaAs}$ [287, 298, 299]. Состав и тип проводимости кристаллизуемых слоев изменяли искусственным изменением в процессе роста количества Al в расплаве и типа легирующей примеси. В качестве донорной примеси использовался теллур, а в качестве акцепторной — Zn или Ge.

Излучение из узкозонной активной области выводилось либо в направлении, параллельном плоскости $p\text{—}n$ -гетероперехода, либо через широкозонный p -слой в направлении, перпендикулярном плоскости перехода. Энергия излучения варьировалась в зависимости от содержания Al в активной области от 1,4 до 1,62 эВ (300 К).

При малых плотностях тока ($j < 10 \text{ А/см}^2$) наблюдалась квадратичная зависимость интенсивности излучения от тока, которая затем переходила в практически линейную зависимость, сохраняющуюся вплоть до появления стимулированного излучения при токах $10^3 \dots 10^4 \text{ А/см}^2$. Токовое напряжение отсечки находилось в пределах 1,37 ... 1,62 эВ в зависимости от содержания AlAs в активной области. Приведенное остаточное сопротивление структур было порядка $10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ и практически не зависело от содержания AlAs в активной и пассивной областях. Такое низкое сопротивление диодов было достигнуто уменьшением сопротивления омических контактов благодаря наращиванию на p -слой твердого раствора тонкого слоя $p\text{-GaAs}$.

Для вывода света в направлении, перпендикулярном плоскости $p\text{—}n$ -перехода, производилось локальное травление слоя $p\text{-GaAs}$ в области, не покрытой контактным металлом. Внешний квантовый выход

светодиодов измерялся при выводе излучения параллельно плоскости p — n -перехода без применения просветляющих покрытий. Квантовый выход увеличивался с током при плотностях тока, меньших 10 А/см^2 , и оставался постоянным при больших токах. Максимальные значения внешнего квантового выхода $\eta = 1,45\%$ при энергии излучения $1,45 \text{ эВ}$ и $0,85\%$ при $1,63 \text{ эВ}$ (300 К). Уменьшение температуры от 300 до 77 К приводило к возрастанию внешнего квантового выхода примерно вдвое. Слабая температурная зависимость внешнего квантового выхода свидетельствует о малом самопоглощении излучения в исследованных структурах.

При использовании структур с резкими гетеропереходами представляется возможность непосредственно исследовать влияние уровня легирования и типа легирующей примеси в узкозонной активной области структуры на параметры светодиодов. В результате такого исследования было установлено [287, 298], что в структурах на основе гетеропереходов в системе $\text{AlAs} - \text{GaAs}$ оптимальными легирующими примесями твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в узкозонной активной области являются Zn и Ge для составов с $x < 0,2$ и только Zn для составов с $x > 0,2$. Эти данные соответствуют результатам исследования люминесцентных свойств твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ методом фотолюминесценции [143, 285].

В заключение необходимо отметить, что светодиоды на основе структур, легированных «мелкими» примесями, имеют инерционность порядка 10^{-8} с , что значительно меньше инерционности светодиодов на основе GaAs и твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, в которых p - и n -области легированы кремнием. Поэтому гетероструктуры, в которых для легирования используются «мелкие» примеси, являются более перспективными для использования их в быстродействующих оптоэлектронных устройствах.

5.4. Инжекционные гетеролазеры

Наиболее значительные успехи в повышении параметров приборов на основе гетеропереходов, по сравнению с аналогичными приборами на основе гомопереходов, были достигнуты для инжекционных лазеров.

Принцип действия гетеролазера

Вслед за созданием полупроводниковых квантовых генераторов на основе гомо- p — n -переходов в GaAs

был предложен новый тип лазеров — на основе гетеропереходов в полупроводниках [300, 301].

В отличие от обычных лазеров с вырожденными p - и n -областями гетеролазер выполнен на основе структуры, в которой активный слой имеет меньшую ширину запрещенной зоны, чем прилегающие к нему n - и p -эмиттеры (рис. 105). Такая структура обеспечивает полное совпадение с узкозонным слоем областей рекомбинации, светового излучения и инверсной населенности. Благодаря потенциальным барьерам на границах гетеропереходов отсутствуют рекомбинационные потери в пас-

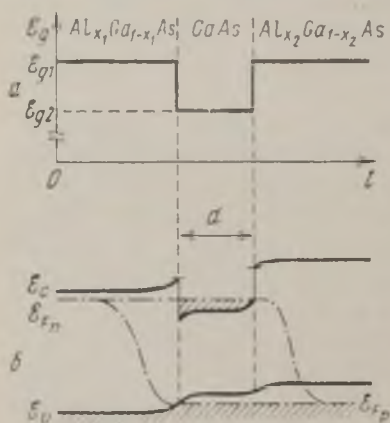


Рис. 105. Схематическое изображение изменения ширины запрещенной зоны (а) и зонная энергетическая диаграмма (б) гетеролазера с узкозонным полупроводником (GaAs), заключенным между двумя широкозонными ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$).

сивных областях и электронно-дырочная плазма заключена в «потенциальном ящике» среднего слоя. Вследствие заметной разницы в диэлектрических постоянных средний слой играет роль высокока-

чественного волновода, и потери светового излучения в пассивных областях пренебрежимо малы. Инверсия населенности получается чисто инжекционным способом (двойная инжекция) и для ее достижения не требуется высокого уровня легирования эмиттеров и тем более их вырождения. Уровень же легирования активной области может быть произвольным и определяется только условиями получения максимального квантового выхода и минимального порогового тока. Все это приводит к резкому снижению потерь и уменьшению пороговой плотности тока в инжекционных лазерах. В такой структуре внешний и внутренний квантовые выходы практически совпадают и имеется принципиальная возможность получения квантового выхода, близкого к 100%.

Реальной, в частности, становится задача создания выпрямителя на сверхвысокие плотности тока, предложенного Ж. И. Алферовым [302]. Известно, что основное тепловыделение в силовых полупроводниковых вентилях происходит вследствие рекомбинации в пропускной полупериод инжектированных носителей. Выделяющаяся при рекомбинации энергия или непосредственно превращается в тепло (безызлучательная рекомбинация), или возникающее при рекомбинации излучение почти полностью поглощается в объеме кристалла, что также приводит к его разогреву. В гетеролазере выделяющаяся при рекомбинации энергия может быть почти полностью выведена в окружающее пространство в виде когерентного светового потока. Из предварительных расчетов было найдено, что на основе структур с внешним квантовым выходом, близким к 100%, могут быть созданы выпрямительные элементы на плотности тока до 10^4 А/см².

При использовании гетеропереходов может быть значительно расширен круг материалов для создания инжекционных лазеров. Например, на основе некоторых полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ коге-

рентное излучение было получено только при возбуждении электронным пучком, что связано либо с трудностью изготовления p — n -перехода на основе этих материалов, либо с невозможностью получения уровня легирования p - и n -областей, достаточного для достижения инверсной населенности при инжекции. Использование гетеропереходов позволяет обойти эти трудности и может привести к созданию инжекционных лазеров на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$.

В принципе в структурах с гетеропереходами возможно получение стимулированного излучения из полупроводников с «непрямой» структурой зон [301]. Использование в качестве материала активной области некоторых «непрямых» широкозонных полупроводников, например GaP, позволило бы значительно расширить спектральный диапазон работы полупроводниковых источников когерентного излучения.

Благодаря малому поглощению излучения в широкозонных эмиттерах в гетеролазере можно реализовать оптическую систему с выводом когерентного излучения перпендикулярно плоскости p — n -перехода. Это позволит значительно увеличить мощность излучения и величину излучающей поверхности.

Основной причиной значительного уменьшения преимуществ, даваемых гетероструктурой, является различие параметров решетки контактирующих материалов. Поэтому первые лазеры, изготовленные на основе гетеропереходов в системе GaP — GaAs [303], уступали по основным параметрам инжекционным лазерам на основе p — n -переходов в GaAs, и только на основе гетеропереходов в системе AlAs — GaAs были созданы инжекционные лазеры, значительно превосходящие по основным параметрам лазеры на основе гомопереходов.

Созданию гетеролазеров с двумя гетеропереходами («тройной» гетероструктуры) с рекордно низкими пороговыми токами ($j_{\text{пор}} < 1$ кА/см²) и высокой кванто-

вой эффективностью ($\eta = 70\%$) при 300 К, предшествовало детальное экспериментальное исследование [304] трех типов лазеров с одним гетеропереходом, в которых в качестве узкозонного материала использовался GaAs:

- 1) $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$;
- 2) $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - n\text{-GaAs}$;
- 3) $p^+\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs} - n\text{-GaAs}$.

Гетеролазер $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$

Гетеролазерные структуры (рис. 106, а) получались [250—252, 305] кристаллизацией твердых растворов n -типа ($n = 10^{15} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$, легирующая примесь — теллур) на подложках из GaAs p -типа ($p = 1 \dots \dots 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, Zn), ориентированных в плоскости (111) или (100). Для уменьшения последовательного сопротивления структур и сопротивления омических

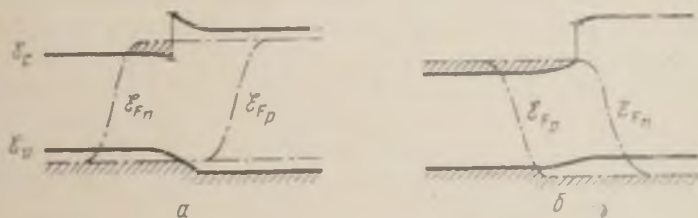


Рис. 106. Зонные диаграммы гетеролазеров $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - p\text{-GaAs}$ (а) и $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - n\text{-GaAs}$ (б) с приложенным в пропускном направлении напряжением.

контактов на слой твердого раствора толщиной $5 \dots \dots 20 \text{ мкм}$ наращивался слой ($10 \dots 20 \text{ мкм}$) $n\text{-GaAs}$ с концентрацией носителей $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В спектрах инжекционной люминесценции таких структур наблюдается две полосы излучения, связанные с рекомбинацией в $p\text{-GaAs}$ и твердом растворе n -типа (см. рис. 81). С увеличением тока происходит перераспределение интенсивности излучения из широкозонного и узкозонного материалов в пользу узкозон-

ного. При плотности тока порядка 10^4 А/см² (77 К) наблюдается суперлинейный рост интенсивности полосы «краевого» излучения из *p*-GaAs и сужение этой полосы даже в случае, когда концентрация доноров в широкозонном эмиттере меньше 10^{15} см⁻³ (эффект «суперинжекции»). При изготовлении резонаторов Фабри — Перо достигается режим когерентного излучения при плотности тока $\sim 4 \cdot 10^3$ А/см² при 77 К и порядка 10^5 А/см² при 300 К.

Существенно большие величины порогового тока по сравнению с обычными инжекционными лазерами на основе *p*—*n*-переходов в GaAs связаны, в первую очередь, с ухудшением волноводных свойств в рассматриваемом одиночном гетеролазере. Как уже отмечалось в гл. 3, в лазерах на основе гомо-*p*—*n*-переходов увеличение оптической плотности материала активной области и связанное с этим улучшение волновых свойств может быть обусловлено следующими эффектами: изменением коэффициента поглощения вследствие инверсной населенности; разницей в концентрациях свободных носителей; изменением положения края поглощения в области *p*—*n*-перехода и смещением в длинноволновую область максимума инжекционной люминесценции вследствие образования «хвостов» плотности состояний.

В гетеролазере *n*-Al_{*x*}Ga_{1-*x*}As — *p*-GaAs скачок показателя преломления имеет место только на границе раздела двух материалов, т. е. с одной стороны активной области, а эффекты, определяющие волноводные свойства в обычном лазере, здесь не играют существенной роли. В частности, третий фактор в рассматриваемой структуре вообще не имеет места, так как в спектрах инжекционной люминесценции отсутствует сдвиг «краевого» излучения при изменении уровня инжекции, а длинноволновый край спектра фотолюминесценции *p*-GaAs совпадает с краем полосы инжекционной люминесценции (см. рис. 81).

Гетеролазерные структуры (рис. 106,б) получались [254, 305] последовательным наращиванием на подложке из $n\text{-GaAs}$ ($n=10^{18}\text{ см}^{-3}$, легирующая примесь — теллур) двух слоев: $n\text{-GaAs}$ ($n=2\cdot 10^{16} \dots 2\times 10^{17}\text{ см}^{-3}$, теллур) и твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x=0,1 \dots 0,4$) p -типа ($p=10^{18} \dots 10^{19}\text{ см}^{-3}$, германий). Для уменьшения омического сопротивления структур вблизи поверхности эпитаксиального слоя выращивался также слой $p\text{-GaAs}$ ($p=10^{19}\text{ см}^{-3}$), легированный германием.

В такой структуре, как и в рассмотренном выше случае, почти отсутствует волноводный эффект. Однако здесь имеется ряд существенных особенностей, связанных с отличием зонных моделей n — p - и p — n -гетеропереходов в системе $\text{AlAs}-\text{GaAs}$.

Во-первых, когерентное излучение удается получить лишь при высоком уровне легирования широкозонного эмиттера ($p>10^{18}\text{ см}^{-3}$), так как разрыв в валентной зоне пренебрежимо мал и эффект «суперинжекции» отсутствует.

Во-вторых, в гетеролазере $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$ предъявляются жесткие требования к узкозонному материалу. При использовании в активной области структуры неэпитаксиального $n\text{-GaAs}$ с концентрацией доноров в интервале $2\cdot 10^{16} \dots 3\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ когерентное излучение не было получено вплоть до плотности тока $5\cdot 10^4\text{ А/см}^2$ (77 К). Генерацию удается получить только при использовании в качестве узкозонного материала GaAs , полученного методом жидкостной эпитаксии. Этот факт можно объяснить резким повышением интенсивности излучательной рекомбинации в материалах, полученных кристаллизацией из растворов-расплавов.

При 77 К спектры электролюминесценции гетероперехода $n\text{-GaAs}-p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при низком уровне

инжекции совпадают со спектрами фотолюминесценции n -GaAs ($n < 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (рис. 107). При увеличении уровня инжекции полоса 1,507 эВ расширяется, а ее длинноволновый край сдвигается в область меньших энергий. Когерентное излучение возникает на длинноволновом спаде спонтанной полосы излучения.

$\Phi, \text{отн. ед.}$

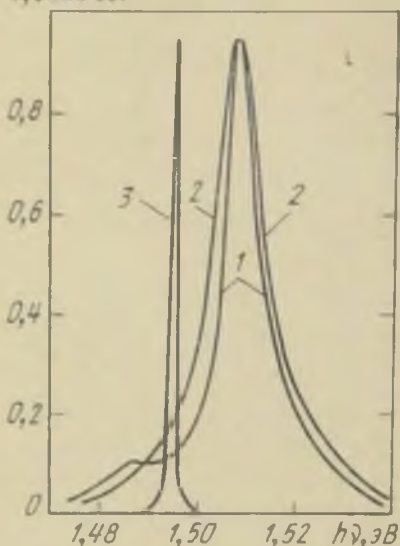


Рис. 107. Спектры инжекционной люминесценции гетероперехода $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{-GaAs}$ при 77 К:

1 — спектр фотолюминесценции n -GaAs при возбуждении люминесценции через широкозонный эмиттер; 2 — спектр электролюминесценции при плотности тока $j = 2 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$; 3 — когерентное излучение при $j_{\text{пор}} = 3 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$.

ших энергий. Когерентное излучение возникает на длинноволновом спаде спонтанной полосы излучения.

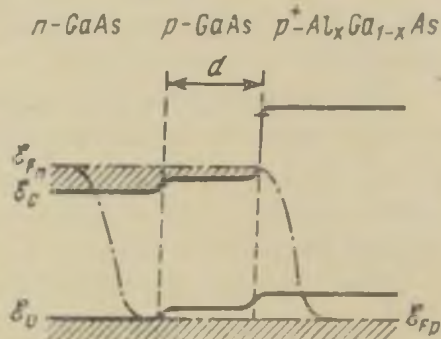


Рис. 108. Зонная модель гетероструктуры $p^+\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-p\text{-GaAs}-n\text{-GaAs}$ с приложенным в пропускном направлении напряжением.

Значение энергии максимума когерентного излучения (1,495 эВ) очень слабо зависит от уровня легирования эпитаксиального слоя в использовавшемся интервале концентраций $n = 2 \cdot 10^{16} \dots 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Существенно меньшее значение энергии фотонов когерентного излучения по сравнению с шириной запрещенной зоны n -GaAs при 77 К связано с сужением ширины запрещенной зоны

при сильной инжекции. Этот эффект приводит к более благоприятному распределению показателя преломления в направлении, перпендикулярном плоскости p — n -перехода, и к улучшению волноводных свойств в рассматриваемой структуре. Пороговые плотности тока $((2 \dots 3) \cdot 10^3 \text{ А/см}^2, 77 \text{ К})$ в лазерах с гетеропереходом $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $n\text{-GaAs}$ меньше, чем в лазерах с n — p -гетеропереходом. Однако это уменьшение связано скорее не с улучшением волноводных свойств (параметр асимметрии остается достаточно большим), а с заметным уменьшением полуширины полосы «краевого» излучения в $n\text{-GaAs}$ по сравнению с $p\text{-GaAs}$.

Гетеролазеры $p^+\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $p\text{-GaAs}$ — $n\text{-GaAs}$

Активной областью лазера (рис. 108) является тонкий ($2 \dots 3 \text{ мкм}$) слой $p\text{-GaAs}$, заключенный между $n\text{-GaAs}$ и слоем $p^+\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Данная структура обладает лучшими волноводными свойствами по сравнению с рассмотренными типами гетеролазеров на основе одиночных гетеропереходов. Потенциальный барьер в гетеропереходе $p^+\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $p\text{-GaAs}$ ограничивает область диффузии инжектированных в $p\text{-GaAs}$ электронов пределами активной области. Меньший показатель преломления твердого раствора на длине волны когерентного излучения по сравнению с показателем преломления материала активной области обеспечивает ограничение области распространения света также пределами активного слоя.

GaAs p -типа имеет меньшую эффективную ширину запрещенной зоны, чем $n\text{-GaAs}$, благодаря эффекту Мосса—Бурштейна при высоком уровне легирования $n\text{-GaAs}$ и вследствие слияния примесной зоны с валентной при высоком уровне легирования $p\text{-GaAs}$. Поэтому оптическая плотность материала активной области на длине волны излучения из $p\text{-GaAs}$ больше

оптической плотности n -GaAs, и на границе p - и n -областей в GaAs также обеспечивается удовлетворительное ограничение области распространения света.

Рассматриваемую структуру изготавливали [266, 267, 306, 307] выращиванием твердых растворов p -Al_xGa_{1-x}As ($p = 10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$) на подложке из n -GaAs ($n = (1 \dots 5) \cdot 10^{18}$

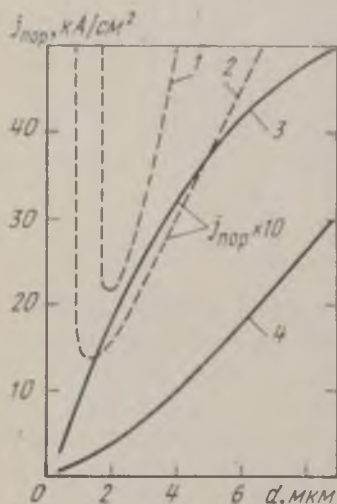


Рис. 109. Зависимость пороговой плотности тока гетеролазеров от толщины активной области:

1, 2 — гетеролазер p -Al_xGa_{1-x}As- p -GaAs- n -GaAs при 300 и 77 К соответственно;
3, 4 — гетеролазер с двумя гетеропереходами («тройная» структура) при 77 и 300 К.

см^{-3} , легирующие примеси — теллур или олово). Твердые растворы кристаллизовались охлаждением насыщенных мышьяком растворов-расплавов Al — Ga — Zn в температурном интервале $1000 \dots 950^\circ\text{C}$ со скоростью $\sim 2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Концентрация Al в расплаве варьировалась в пределах $0,2 \dots 1,0$ ат. % (концентрация AlAs в твердом растворе на границе раздела изменялась соответственно в пределах $10 \dots 50$ мол. %), а концентрация Zn в расплаве — $0,5 \dots 2$ ат. %. Для уменьшения сопротивления токоотводящих контактов на твердый раствор наращивался слой сильнолегированного p -GaAs.

Активная область (тонкий слой p -GaAs) обычно формировалась диффузией цинка в n -GaAs в процессе кристаллизации из слоя твердого раствора p -типа. Толщина диффузионного слоя варьировалась в пределах $1 \dots 10$ мкм изменением времени отжига структур при температурах $900 \dots 950^\circ\text{C}$. В работах [308,

309] рассматриваемая структура получалась также последовательным наращиванием тонкого слоя p -GaAs, легированного германием ($p=10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и слоя твердого раствора p -типа, также легированного германием.

Минимальный пороговый ток при 300 К получен при толщине активной области $d=2 \text{ мкм}$ (рис. 109). С увеличением и уменьшением толщины происходит резкое увеличение пороговой плотности тока: при росте d — из-за расширения области рекомбинации и неполной инверсной населенности в ней (L_d становится меньше d); при уменьшении d — из-за сквозной дырочной инжекции в n -GaAs и роста дифракционных потерь. Минимальные значения порогового тока для лазеров с резонатором типа Фабри — Перо при 300 К: 6 кА/см^2 [267] и $8,6 \text{ кА/см}^2$ [266].

Температурная зависимость (рис. 110) порогового тока в рассматриваемых лазерах значительно слабее, чем в лазерах с гомопереходом, но более резкая, чем

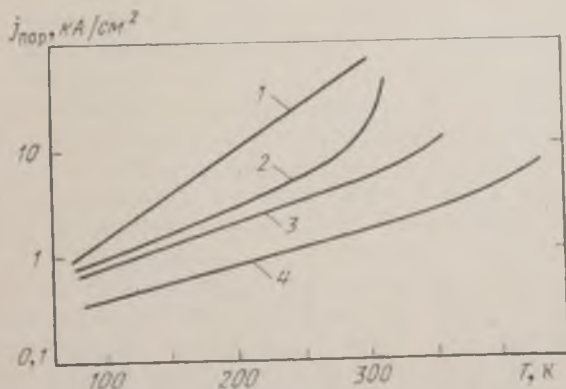


Рис. 110. Температурная зависимость порогового тока в инжекционных лазерах:

1 — лазер с p - n -переходом в GaAs; 2 — структура $p+\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-p\text{-GaAs}-n\text{-GaAs}$, $d=2 \text{ мкм}$; 3 — лазер с двумя гетеропереходами при $d=2,0 \text{ мкм}$; 4 — то же при $d=0,8 \text{ мкм}$.

для лазеров с двумя гетеропереходами. Максимальный дифференциальный квантовый выход для лучших образцов 43% [310] и 32% [267]. Коэффициент усиления β при 300 К составляет $(2 \dots 4) \cdot 10^{-3}$ см/А, а величина потерь $\alpha = 30$ см $^{-1}$.

Все эти результаты получены на лазерах с активной областью, выполненной из GaAs. В работе [310] приведены результаты исследования аналогичной структуры, активной областью которой является твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. При 300 К в интервале длин волн когерентного излучения 9000 $\dots$ 7500 Å пороговая плотность тока ($j_{\text{пор}} = 10^4$ А/см 2) и внешний квантовый выход практически не меняются. Дальнейшее увеличение содержания AlAs в активной области ($\lambda_{\text{изл}} < 7500$ Å) приводит к резкому возрастанию $j_{\text{пор}}$ и снижению эффективности.

Таким образом, в инжекционных лазерах на основе рассмотренной структуры с активной областью, выполненной из p -GaAs или из твердого раствора p - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, благодаря улучшению волновых свойств удалось существенно снизить пороговые токи и увеличить внешний квантовый выход для излучения в ближней инфракрасной и видимой областях спектра.

Однако эта структура имеет ряд недостатков, связанных прежде всего с использованием в качестве инжектирующего контакта гомо- p — n -перехода. При уменьшении уровня легирования n -области пороговые токи в таких структурах возрастают, а при $n < 10^{18}$ см $^{-3}$ генерации при 300 К вообще не наблюдается [308, 309]. В спектрах излучения при высоких плотностях тока происходит сдвиг положения максимума излучения в коротковолновую область вследствие сквозной дырочной инжекции. Поэтому использование гомоперехода требует высокого уровня легирования (вырожденного перехода), что приводит к увеличению потерь. С увеличением уровня легирова-

ния растет также плотность дефектов и среда становится оптически неоднородной, что приводит к неравномерной генерации. В результате растет пороговый ток, снижается мощность и происходит более быстрая деградация лазерных диодов. К росту пороговых токов и увеличению потерь приводит также возрастание доли тока, связанной с рекомбинацией дырок в n -эмиттере при увеличении тока и рабочей температуры.

Гетеролазеры с двумя гетеропереходами («тройная» структура)

Гетеролазеры с узкозонным слоем полупроводника, заключенным между двумя широкозонными, были реализованы [308, 309, 311—314] на основе гетеропереходов в системе AlAs—GaAs (см. рис. 105). Первый слой ($n\text{-Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{As}$ с содержанием AlAs в пределах 10 ... 50 мол. %) легировался теллуром или оловом ($n=5 \cdot 10^{16}$... $5 \cdot 10^{18}$ см^{-3}). Второй слой (GaAs или твердый раствор с содержанием AlAs меньшим, чем в первом и третьем слоях) либо специально не легировался [308, 309], либо легировался германием, цинком или кремнием [309, 313]. Третий слой $p\text{-Al}_{x_3}\text{Ga}_{1-x_3}\text{As}$ ($x=0,1$... 0,5) легировался германием или цинком ($p=10^{18}$... 10^{19} см^{-3}). Изменение содержания AlAs в гетеропереходах на обеих границах узкозонного активного слоя устанавливалось в пределах 10 ... 40 мол. %, что обеспечивало изменение ширины запрещенной зоны на величину 0,12 ... 0,5 эВ.

Все три слоя гетероструктуры получают ме-

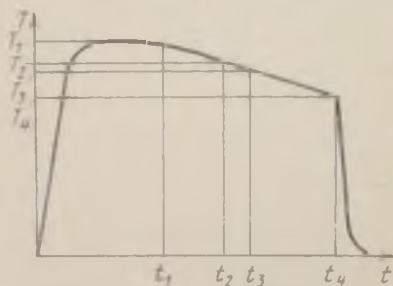


Рис. 111. Температурный режим процесса изготовления гетеролазерной структуры с двумя гетеропереходами.

тодом жидкостной эпитаксии. Процесс выращивания производится в открытой системе в среде водорода. В графитовом контейнере (см. рис. 26) последовательно помещают три расплава с различным содержанием алюминия и легирующих примесей. В исходном положении подложка (n -GaAs), ориентированная в плоскости (111) или (100), помещается раздельно с расплавами. Система нагревается до температуры T_1 (рис. 111), выдерживается при этой температуре до установления равновесия в расплаве Al—Ga—As и охлаждается со скоростью 0,5 ... 2°C/мин. По мере охлаждения подложка поочередно (в моменты времени t_1 , t_2 , t_3) приводится в контакт с каждым из трех расплавов. Толщины слоев в получаемой таким образом структуре определяются температурой кристаллизации, интервалом охлаждения и скоростью охлаждения. Оптимальные толщины слоев: эмиттеры n - и p -типа — 2 ... 5 мкм, активная область — 0,3 ... 2 мкм. На рис. 112 приведено распределение концентрации алюминия и галлия по толщине гетеролазерной структуры. Распределение получено на рентгеновском микрозондовом анализаторе JXA-5A с диаметром электронного зонда 1 мкм. В данной структуре для уменьшения последовательного сопротивления и получения низкоомных омических контактов на слой твердого раствора p -типа наращен слой p^+ -GaAs. Обычно кристаллизацию этого слоя осуществляют в одном процессе при изготовлении гетеролазерной структуры. Для этого в графитовый контейнер помещают четвертый расплав Ga—As—акцепторная примесь (Zn, Ge).

Структура с двумя гетеропереходами является наиболее сложной из рассмотренных структур и для ее оптимизации необходимо исследовать влияние на характеристики лазеров большого количества параметров. Наиболее важными из этих параметров являются: толщина активной области; уровень легирования и тип легирующей примеси в эмиттерах и активной

области; состав твердых растворов в эмиттерах и активной области. Пороговые токи монотонно убывают при уменьшении ширины активной области вплоть до значений 1 кА/см^2 (300 К) и $0,3 \text{ кА/см}^2$ (77 К) при $d = 0,5 \text{ мкм}$ (см. рис. 109).

Из температурной зависимости пороговой плотности тока (см. рис. 110) видно, что при 77 К структуры с ограничением области рекомбинации не дают значительных преимуществ перед структурой с гомопереходом, так как при 77 К вследствие уменьшения длины диффузии инжектированных носителей тока активная область составляет только часть узкозонного слоя, и структура приближается по своим свойствам к обычному лазеру на гомопереходе. Слабая температурная зависимость пороговых токов в лазерах с двумя гетеропереходами позволяет получать генерацию при повышенных (до 460 К) рабочих температурах [314].

Как показали исследования, проведенные в работах [214, 308], активная область в гетеролазере может быть легирована не только цинком или другими элементами II группы (Cd, Be), обычно исполь-

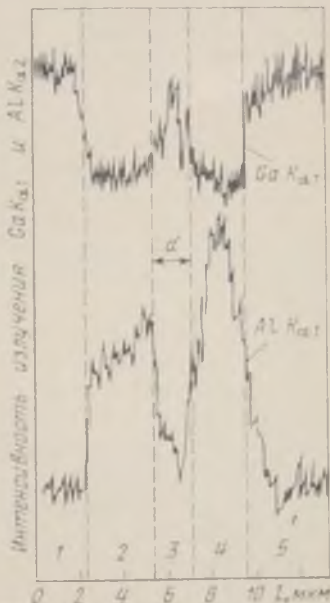


Рис. 112. Распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения $\text{GaK}_{\alpha 1}$ и $\text{AlK}_{\alpha 1}$ по толщине гетеролазерной структуры:

1 — слой $p^+-\text{GaAs}$; 2 — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, 3 — $p\text{-GaAs}$ (активная область); 4 — $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 5 — $n\text{-GaAs}$ (подложка).

зующимися в лазерах с гомопереходом, но и элементами IV группы (Si, Ge) или вообще быть специально не легированной и иметь проводимость n -типа. При этом минимальные значения пороговой плотности тока (~ 900 А/см²) получены в гетероструктурах с нелегированной средней областью ($n = 5 \cdot 10^{16} \dots 10^{17}$ см⁻³) и слаболегированным n -эмиттером ($n = 5 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³). Получение столь низких пороговых токов в невырожденных гетероструктурах демонстрирует уникальные инжекционные свойства гетеропереходов в системе AlAs — GaAs, благодаря которым инверсная населенность достигается чисто инжекционным способом. Если снижение порога генерации в структурах с нелегированной активной областью связано с уменьшением ширины полосы спонтанного излучения и увеличением излучательного времени жизни, то уменьшение порога при снижении уровня легирования n -эмиттера связано, по-видимому, с уменьшением туннельного компонента тока в гетеропереходах Al_xGa_{1-x}As—GaAs [255, 309].

Как известно, основным материалом активной области в обычных лазерах является p -GaAs, легированный цинком. При этом наилучшие результаты при комнатной температуре обеспечивает использование в активной области компенсированного материала, имеющего значительные по протяженности и плотности «хвосты» плотности состояний в запрещенной зоне. Влияние компенсации на пороговый ток гетеролазеров исследовали [214, 309] на структурах со средней областью, легированной кремнием. Было найдено, что с увеличением степени компенсации материала, приводящей к сдвигу максимума излучения в длинноволновую область, происходит увеличение пороговой плотности тока.

Таким образом, минимальные пороговые плотности в гетеролазерах с двумя гетеропереходами обеспечивает использование в активной области материала,

края зон которого при легировании не деформированы. Для спектров излучения низкороговых лазеров с некомпенсированной активной областью характерно отсутствие смещения максимума полосы спонтанного излучения в коротковолновую область при увеличении приложенного напряжения, что свидетельствует об отсутствии «хвостов» плотности состояний в активной области. Генерация при 77 К возникает в максимуме спонтанной полосы.

При температуре 300 К когерентное излучение возникает на длинноволновом спаде спонтанной полосы (рис. 113), что может наблюдаться в случае, когда для возникновения генерации достаточно небольшого усиления [315]. В рассматриваемых лазерах генерация когерентного излучения при малых пороговых усилениях возможна благодаря малым потерям.

Из исследований зависимости пороговой плотности тока от обратной длины резонатора были найдены [304] значения коэффициента усиления β и внутренних потерь α . Для лучших образцов $\beta = (1 \dots 3) \cdot 10^{-2}$ см/А (300 К) и $\alpha = 3 \dots 5 \text{ см}^{-1}$ и практически не зависит от температуры. Для гетеролазеров с малыми внутрен-

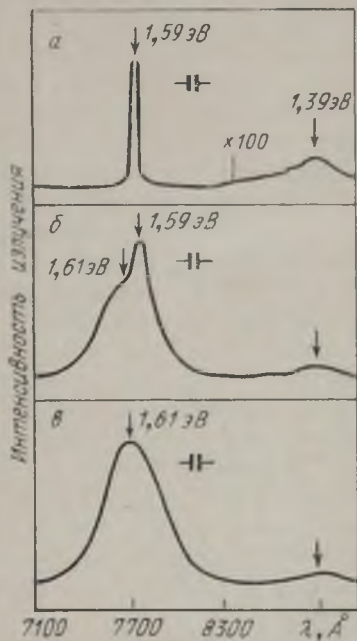


Рис. 113. Спектральное распределение излучения гетеролазера на основе «тройной» структуры (300 К):

a — когерентное излучение; $б$ — предпороговый режим; $в$ — спонтанное излучение.

ними потерями ($\alpha=3\text{ см}^{-1}$) внутренний квантовый выход примерно равен внешнему. Типичные значения внешнего дифференциального квантового выхода 40... 50%, для лучших образцов 60... 70% [214].

В лазерах с двумя гетеропереходами удалось получить равномерную «бесшпотовую» генерацию по всей длине активной области и благодаря этому значительно уменьшить расходимость излучения в плоскости, параллельной плоскости перехода. Для лучших лазеров угол расходимости на уровне половинной мощности составлял $0,5^\circ$ [267].

В плоскости, перпендикулярной переходу, угол расходимости для мод нулевого порядка составлял $8 \dots 15^\circ$. При генерации поперечных мод более высокого порядка, связанных с полным внутренним отражением от границы средней области и широкозонных эмиттеров, картина углового распределения характеризуется интенсивными боковыми лепестками, симметрично расположенными относительно нормали к зеркалу резонатора. Такая диаграмма направленности может наблюдаться только в случае, когда оптическая плотность узкозонного слоя гетеролазера значительно превышает оптическую плотность эмиттеров, т. е. при двухстороннем ограничении излучения эмиттерами.

Исследования зависимости параметров гетеролазеров от содержания AlAs в материале узкозонной активной области показали [316], что вплоть до состава твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с $x=0,2 \dots 0,3$ наблюдается слабая зависимость пороговой плотности тока и внешнего квантового выхода от ширины запрещенной зоны активной области. Однако при дальнейшем увеличении x происходит резкий рост пороговой плотности тока и снижение эффективности, обусловленные, видимо, влиянием «непрямых» минимумов в зоне проводимости как в материале активной области, так и в материалах эмиттеров.

Низкие значения пороговой плотности тока и высокий квантовый выход в лазерах с двумя гетеропереходами позволили осуществить непрерывный режим генерации при комнатной температуре [308, 317, 318]. Непрерывный режим был получен на образцах малой площади, изготовленных с помощью фотолитографии (рис. 114). Такая конструкция обеспечивает ограничение ширины активной области величиной порядка 10 ... 50 мкм. Минимальный пороговый ток, на котором наблюдался переход к генерации, составлял 200 мА при размерах активной области 30×250 мкм [308]. При этом в качестве материала активной области использовали GaAs.

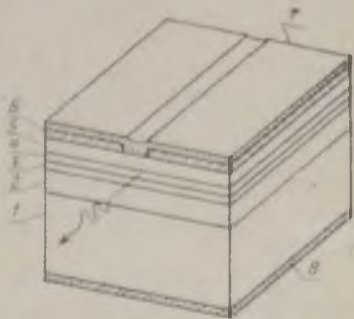


Рис. 114. Схематическое изображение лазерного диода с «полосковым» контактом:
 1 — подложка $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 2 — $n\text{-GaAs}$; 3 — $p\text{-GaAs}$; 4 — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 5 — $p\text{-GaAs}$; 6 — SiO_2 ; 7 и 8 — омические контакты.

Непрерывный режим генерации на лазерах аналогичной конструкции (при 300 К) был получен [319] также и в видимой области спектра при изготовлении активной области из твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ со значением параметра $x=0 \dots 0,2$, что соответствует интервалу длин волн когерентного излучения 9000 ... 7730 Å. В этом интервале пороговая плотность тока практически не изменялась и составляла величину порядка 2 ... 3 кА/см².

Таким образом, инжекционные лазеры на основе гетеропереходов в системе AlAs — GaAs, обладая высоким внешним квантовым выходом и низким порогом генерации, могут найти широкое применение в систе-

мах оптической локации, связи, голографии, телевидении.

Возможность расширения круга материалов, используемых в активной области инжекционных лазеров, иллюстрируется примером создания гетеролазера на основе гетеропереходов в четверной системе $\text{Al} - \text{Ga} - \text{P} - \text{As}$ [165, 320]. В этой системе также возможно получение «идеальных» гетеропереходов между твердыми растворами AlGaPAs , в которых на границе раздела изменяется лишь соотношение Ga и Al , а концентрации P и As остаются постоянными. Это обеспечивает, так же, как и в системе $\text{Al} - \text{Ga} - \text{As}$, совпадение параметров решетки материалов гетероперехода.

Гетеролазерные структуры с узкозонным полупроводником, заключенным между двумя широкозонными, получались методом жидкостной эпитаксии. На подложке (твердый раствор GaPAs) из насыщенных мышьяком и фосфором расплавов галлия с алюминием последовательно наращивались три слоя твердых растворов с содержанием Al в широкозонных эмиттерах большим, чем в узкозонной активной области. При этом концентрации P и As во всех слоях поддерживались постоянными. Эмиттер n -типа легировался теллуром, активная область — германием, а эмиттер p -типа — цинком.

В лазерных диодах, изготовленных на основе структур с толщиной узкозонной активной области порядка 1 мкм, было получено когерентное излучение с пороговой плотностью тока $\sim 10^4 \text{ А/см}^2$ (300 К), что значительно ниже, чем в гомо- и гетеролазерах, изготовленных на основе газотранспортного эпитаксиального материала GaPAs .

Хотя использование твердых растворов AlGaPAs не позволяет расширить спектральный диапазон когерентного излучения по сравнению с системами $\text{Al} - \text{Ga} - \text{As}$ и $\text{Ga} - \text{P} - \text{As}$, полученные результаты

доказывают возможность применения четверных систем для создания идеальных гетеропереходов и приборов на их основе.

5.5. Приборы с несколькими $p-n$ -гомо- и гетеропереходами

Возможность получения в ходе одного процесса жидкостной эпитаксии многослойных $p-n$ - и гетероструктур обеспечивает улучшение параметров многих полупроводниковых приборов. На некоторых из них мы остановимся в настоящем разделе.

Транзисторные структуры с гетеропереходами

Первым предложением по использованию гетеропереходов для улучшения параметров полупроводниковых приборов было предложение Шокли [321] о создании транзистора с широкозонным эмиттером. В таком транзисторе (рис. 115,а) потенциальный

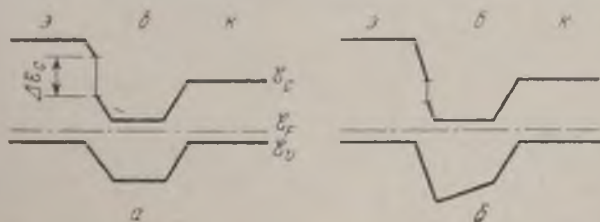


Рис. 115. Зонная энергетическая диаграмма транзистора с широкозонным эмиттером и узкозонной базой с постоянной (а) и переменной (б) шириной запрещенной зоны.

барьер для электронов, инжектируемых из базы в эмиттер, выше барьера для дырок, поступающих из эмиттера в базу на величину разрыва зоны проводимости. Благодаря этому электронный ток значительно (в $e^{\Delta E_c / kT}$ раз) меньше дырочного тока, т. е. имеет место односторонняя инжекция носителей из эмиттера в базу. Если в транзисторе на основе гомо- $p-n$ -переходов при очень высоких уровнях инжекции значение коэффициента инжекции приближается к 0,5, то в транзисторе с широкозонным эмиттером при $\Delta E_c \gg kT$ практически всегда $\gamma = 1$, даже при слабо-

легированном эмиттере и сильнолегированной базе. Уменьшение удельного сопротивления материала базовой области позволяет снизить величину омического сопротивления базы и ослаблением связи в транзисторе увеличить его частотный предел. Эта же цель достигается и уменьшением легирования материала эмиттера, так как при этом уменьшается зарядная емкость эмиттерного перехода.

В практически реализованных транзисторах в качестве эмиттерного перехода использовались гетеропереходы GaAs — Ge [237, 322], ZnSe — Ge [323], ZnSe — GaAs [324]. Достигнутые значения коэффициента усиления невелики: $\beta = 5 \dots 30$. Кроме того, изготовленные транзисторы имели значительное напряжение насыщения $U_{кз} = 3 \dots 4$ В.

Для изготовления транзисторов с широкозонным эмиттером использовался либо метод газотранспортных реакций, либо ком-

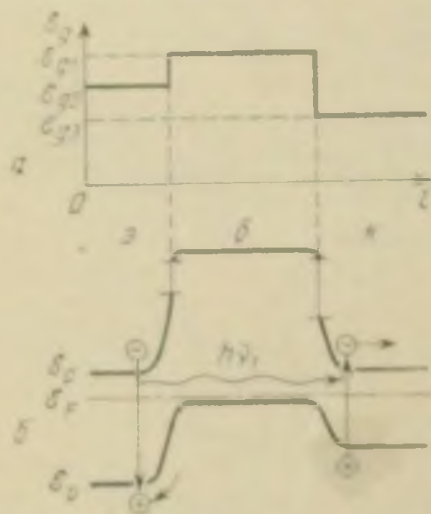


Рис. 116. Изменение ширины запрещенной зоны (а) и зонная энергетическая диаграмма (б) оптотранзистора

бинация этого метода с методом жидкостной эпитаксии. Например, для получения транзисторной структуры n -GaAs — p -Ge — n -Ge [237] сначала на подложке из n -GaAs из раствора Ge в расплаве галлия при $T = 400 \dots 500^\circ\text{C}$ кристаллизовался слой германия p -типа, сильно легированного галлием. Благодаря низкой растворимости GaAs при этих температурах не происходит образования промежуточных фаз на границе раздела подложка — слой и механизм протекания в полученном таким образом гетеропереходе n -GaAs — p -Ge чисто инжекционный. Второй слой германия n -типа ($n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$) наращивался методом газотранспортных реакций.

Весьма перспективным представляется использование в транзисторных структурах гетеропереходов в системе AlAs — GaAs. Например, в структуре типа p -Al_{0.3}Ga_{0.7}As — n -GaAs — p -GaAs, которая может быть изготовлена полностью методом жидкостной эпитаксии, эмиттерный переход обеспечивает одностороннюю инжекцию носителей тока из эмиттера в базу, а использование в базовой области твердых растворов Al_{0.3}Ga_{0.7}As с уменьшаю-

щейся от эмиттера к коллектору шириной запрещенной зоны (рис. 115,б) позволяет значительно увеличить эффективную длину диффузионного смещения инжектированных носителей тока за счет «тянущего» поля градиента ширины запрещенной зоны. Последнее обстоятельство можно использовать для повышения частотного предела транзистора.

В транзисторах на основе гомо- и гетеропереходов предельная рабочая частота определяется в основном временем диффузии неосновных носителей через базу. В оплотранзисторе [325, 326] передача сигнала от эмиттерного перехода к коллекторному производится его промежуточным преобразованием в световое излучение, и, следовательно, в таком приборе предельная частота не ограничивается временем пролета носителей через базу.

В оплотранзисторе не требуется, чтобы толщина базовой области была меньше диффузионной длины неосновных носителей. Необходимо лишь, чтобы свет, генерируемый эмиттером, незначительно поглощался материалом базы. Поэтому оптимальным является использование в качестве эмиттера гетероперехода, в котором при смещении в пропускном направлении в узкозонном (E_{g2}) материале генерируется излучение с энергией $h\nu_1$ и распространяется к коллектору через широкозонную (E_{g1}) базу (рис. 116). Свет, приходящий к коллекторному переходу, должен полностью поглощаться в нем, поэтому в качестве коллекторного перехода также необходимо использовать гетеропереход, в котором узкозонный материал имеет меньшую ширину запрещенной зоны (E_{g3}), чем энергия эмиттерного излучения.

Использование промежуточного преобразования электрического сигнала в световой может оказаться единственно возможным путем создания высокочастотных транзисторов на основе материалов с малой длиной диффузионного смещения носителей тока.

Диоды с S-образной вольт-амперной характеристикой на основе полужизолирующего GaAs

В гл. 3 было показано, что применение полужизолирующего (si) GaAs наряду с повышением рабочих температур по сравнению с Ge и Si существенно расширяет функциональные возможности S-диодов благодаря использованию электроинно-фотонных способов ввода, хранения и вывода информации. Применение гетеропереходов для создания структур с S-образной вольт-амперной характеристикой также привлекательно по целому ряду причин. Из-за снижения потерь на

поглощение при выводе излучения увеличивается внешний квантовый выход электролюминесцентного S-диода [181, 327, 328]. Использование гетероперехода $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$, в котором величина разрыва валентной зоны близка к нулю, позволяет получить в этих структурах видимое излучение за счет рекомбинации дырок в $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, а при наличии фоточувствительности в инфракрасной области появляется возможность эффективно преобразовывать инфракрасное излучение в видимое [328, 329].

Для изготовления структур $p - si - n$ на основе гетеропереходов в системе $\text{AlAs} - \text{GaAs}$ ($p\text{-GaAs} - si\text{-GaAs} - n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - si\text{-GaAs} - n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) использовался [181, 327, 328] метод жидкостной эпитаксии. Эпитаксиальные слои выращивались в потоке водорода в установке с горизонтальным расположением реактора. В качестве подложек использовался полуизолирующий GaAs с удельным сопротивлением $(1 \dots 2) \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, легированный хромом и теллуром. Кристаллизация осуществлялась из раствора-расплава галлия, насыщенного мышьяком, с добавками алюминия и легирующей примеси. Для получения слоев p -типа проводимости в расплав вводили Ge (3 ат. %), а для получения слоев n -типа — Te (0,03 ат. %). Концентрация свободных носителей в p - и n -областях — порядка $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Сначала на подложку из полуизолирующего GaAs наращивался слой p -типа (GaAs или твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) толщиной 150 ... 200 мкм. Толщина полуизолирующей области L (рис. 117) после наращивания p -слоя уменьшалась плоскопараллельной шлифовкой подложки до толщин менее 100 мкм и последующим ее частичным растворением в расплаве $\text{Al}-\text{Ga}-\text{As}$ перед выращиванием слоя n -типа (твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). Этот способ позволял получать базовые области с точностью $\pm 5 \text{ мкм}$ при толщине

не $L=20 \dots 30$ мкм. На полученные таким образом эпитаксиальные структуры наносились токоподводящие контакты. Пластины с контактами разрезались на отдельные элементы с площадью $0,1 \dots 1$ мм².

Вольт-амперные характеристики изготовленных таким образом диодов имели вид, подобный характеристикам S-диодов, изготовленных на основе гомопереходов (см. рис. 63,в). Наилучшими параметрами обла-



Рис. 117. Зонные энергетические диаграммы гетероструктур на основе полужизолирующего GaAs:

а — p-GaAs—si-GaAs—n-Al_xGa_{1-x}As; б — p-Al_xGa_{1-x}As—si-GaAs—n-Al_xGa_{1-x}As.

дали диоды с толщиной полужизолирующей области $L=20 \dots 60$ мкм. Напряжение включения квадратично зависело от толщины si-GaAs. После включения ток линейно зависел от приложенного напряжения и определялся величиной остаточного сопротивления $R_{ост}=0,1 \dots 1$ Ом. Величина остаточного напряжения определялась в основном значением суммы контактных потенциалов по обе стороны полужизолирующей области и находилась в пределах $1,3 \dots 2,5$ В в соответствии с величиной ширины запрещенной зоны твердых растворов Al_xGa_{1-x}As.

Переключение диода из состояния с высоким сопротивлением на участок вольт-амперной характери-

стики с малым сопротивлением происходит с задержкой, называемой временем включения. Время включения зависит от величины подаваемого на образец напряжения, уменьшаясь с ростом амплитуды приложенного импульса от нескольких микросекунд до 10^{-8} с.

Напряжение включения S-диода определяется многими факторами и, в первую очередь, концентрацией и степенью заполнения глубоко лежащих примесных центров. При освещении такого диода степень заполнения глубокого центра увеличивается и напряжение включения уменьшается (рис. 118). Длинноволновая граница фоточувствительности определяется энергетическим положением глубокого примесного центра и

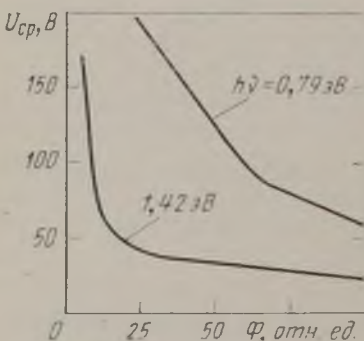


Рис. 118. Зависимость напряжения включения от интенсивности падающего света с различной энергией при 300 К.

равна 0,75 эВ (300 К). Коротковолновая граница чувствительности зависит от ширины запрещенной зоны контактирующих с полуизолирующей областью материалов. Поэтому использование в качестве широкозонного «окна» твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ позволяет расширить область спектральной чувствительности прибора в видимую область спектра.

В спектрах электролюминесценции исследовавшихся структур во включенном состоянии имеется как полоса краевого излучения из полуизолирующего GaAs ($h\nu = 1,4$ эВ, 300 К), так и более коротковолновое излучение (в видимой области спектра), положение максимума которого зависит от ширины запрещенной зоны слоя $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, а интенсивность увеличивается с уменьшением толщины полуизолирующей обла-

сти. Это излучение обусловлено тем, что часть дырок, инжектированных p -эмиттером, не успев рекомбинировать в полуизолирующем GaAs, попадает в $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и там рекомбинирует.

Таким образом, рассмотренный S-диод является многофункциональным элементом — приемником с большим коэффициентом передачи и излучателем. Это делает его перспективным для применения в системах оптической передачи и обработки информации, например в качестве элемента оптронной пары или преобразователя инфракрасного излучения в видимое [327]. Недостатком рассмотренной структуры при использовании ее в качестве преобразователя является слабая интенсивность излучения в видимой области спектра.

В работе [329] была рассмотрена структура типа $n\text{-}p\text{-}si\text{-}p$ ($n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $si\text{GaAs}$ — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), обеспечивающая более эффективное преобразование инфракрасного излучения в видимое (рис. 119). Методика изготовления этих структур аналогична методике получения $p\text{-}si\text{-}n$ структур, за исключением того, что перед наращиванием слоя твердого раствора n -типа кристаллизовался тонкий ($5 \dots 7 \mu\text{м}$) базовый слой $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

При облучении структуры со стороны эмиттерного

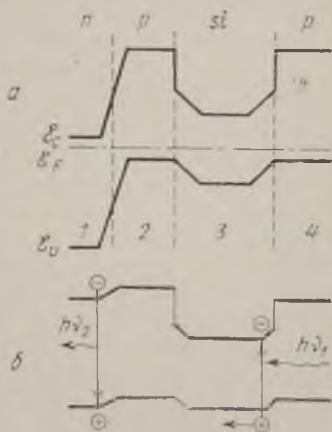


Рис. 119. Зонная энергетическая диаграмма твердотельного преобразователя излучения при отсутствии смещения на приборе (а) и во включенном состоянии (б):

1 — $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 2 — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$;
3 — $si\text{-GaAs}$; 4 — $p\text{-As}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

слоя $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ инфракрасным светом с энергией $h\nu_1$ S-диод переводится во включенное состояние. После срыва структура излучает свет в видимой области спектра с энергией $h\nu_2$, определяемой шириной запрещенной зоны твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в области p — n -перехода ($h\nu_2 = 1,6 \dots 1,9$ эВ). Максимально достигнутое значение коэффициента преобразования (отношения интенсивностей излучаемого и падающего света) $\eta = 10^2$. Таким образом, рассмотренная структура может служить не только преобразователем, но и усилителем света.

Динисторы

Основной недостаток S-диодов на основе полупроводящего GaAs — относительно большие времена переключения (в основном вследствие большого времени восстановления), особенно при малых амплитудах импульса напряжения.

Структуры типа p — n — p — n (динисторы) на основе гетеропереходов в системе AlAs—GaAs имеют меньшие времена переключения и также излучают видимый свет во включенном состоянии [330]. Для получения этих структур на подложке $p\text{-GaAs}$ ($p = 4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), выполняющей роль эмиттера p -типа, методом жидкостной эпитаксии наращивались три слоя (рис. 120): два базовых ($n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $p\text{-GaAs}$) и один эмиттерный ($n\text{-GaAs}$). Толщина базового слоя $p\text{-GaAs}$, легированного цинком, была порядка нескольких микрон. Ширина запрещенной зоны второго базового слоя $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ плавно уменьшалась от границы раздела подложка — слой. После нанесения токоотводящих контактов структура разрезалась на образцы площадью $S = 1 \text{ мм}^2$.

В спектрах рекомбинационного излучения структур во включенном состоянии при 300 К наблюдаются полосы излучения, связанные с рекомбинацией в $p\text{-GaAs}$ и $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. При этом энергия коротко-

волновой полосы определяется составом твердого раствора вблизи границы подложка — слой. Основные параметры диристоров при 300 К: напряжение включения $U_{\text{вкл}} = 20 \dots 150$ В; ток включения $I_{\text{вкл}} = 10^{-4}$ А; остаточное напряжение $U_{\text{ост}} = 1,9 \dots 2,0$ В; сопротивление во включенном состоянии $R = 0,1 \dots 1,0$ Ом; времена переключения $\tau \leq 20$ нс; энергия рекомбинационного излучения $h\nu = 1,6 \dots 1,9$ эВ.

В работе [331] для получения аналогичных $p-n-p-n$ -структур на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с плавным изменением ширины запрещенной зоны использовалась зависимость коэффициента сегрегации Te и Zn от скорости охлаждения расплава. Из расплава, содержащего определенные количества Ga , Al , As , Zn и Te , в интервале температур $980 \dots 920^\circ\text{C}$ при скорости охлаждения $v_{\text{охл}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$ кристаллизовались слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ n -типа проводимости, а при $v_{\text{охл}} = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$ — слои p -типа. На основе полученных $p-n-p-n$ -структур были изготовлены переключающие диоды со следующими параметрами: $U_{\text{вкл}} = 2 \dots 60$ В, $\tau = 100$ нс, $h\nu_{\text{изл}} = 1,4 \dots 2,0$ эВ.

В структурах типа $p-n-p-n$ с узкозонным полупроводником, заключенным между двумя широкозонными, появляется возможность эффективной генерации при комнатной температуре импульсов когерент-

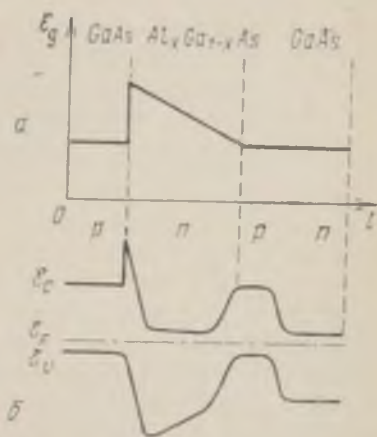


Рис. 120. Изменение ширины запрещенной зоны (а) и зонная энергетическая диаграмма (б) $p-n-p-n$ -структуры на основе гетеропереходов в системе $\text{AlAs}-\text{GaAs}$.

ного излучения. Такой лазер-динистор был изготовлен [332] на основе структуры, в которой в качестве узкозонного материала использовался GaAs n - или p -типа проводимости, а в качестве широкозонных эмиттеров — твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Исследованные структуры двух типов показаны на рис. 121. Для получения этих структур использовался метод жидкост-

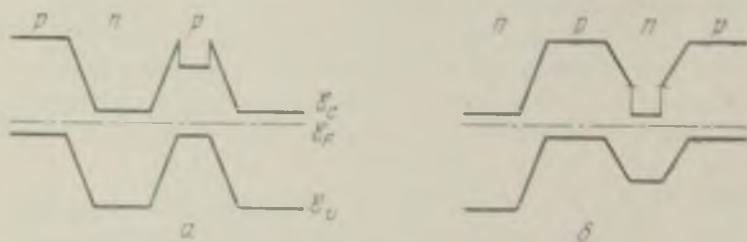


Рис. 121. Зонные энергетические диаграммы p — n — p — n структур с резкими гетеропереходами в системе AlAs — GaAs :

a — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $p\text{-GaAs}$ — $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$;

b — $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ — $n\text{-GaAs}$ — $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

ной эпитаксии. Кристаллизация слоев осуществлялась на подложке GaAs n - или p -типа проводимости. Состав и тип проводимости менялись в процессе роста слоев изменением количества Al и типа легирующей примеси (n -области легировались теллуром, ($n = 10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$), а p -области — германием ($p = 10^{17} \dots 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Толщины базовых слоев варьировались в пределах от 1 до 7 мкм, при этом с ростом толщины напряжение включения увеличивалось до 20 ... 30 В. Величина остаточного напряжения диодов $U_{\text{ост}} = 1,4 \dots 1,8 \text{ В}$, а последовательное сопротивление во включенном состоянии $R = 0,1 \dots 1 \text{ Ом}$ (при площади диодов $S = 1 \text{ мм}^2$).

В спектрах рекомбинационного излучения рассматриваемых структур во включенном состоянии наблюдается две полосы излучения, обусловленные рекомбинацией носителей в узкозонной и широкозонной ба-

зовых областях структуры. В структуре с узкозонной базовой областью p -типа (рис. 121,а) при малых токах интенсивность коротковолновой полосы, связанной с рекомбинацией в широкозонной базе ($n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), сравнима с излучением из $p\text{-GaAs}$. По мере роста тока происходит перераспределение интенсивностей излучения и в области больших токов ($j > 10^3 \text{ А/см}^2$) доминирующей становится полоса, связанная с рекомбинацией в узкозонной базе. При этом интенсивность излучения коротковолновой полосы растёт с увеличением тока линейно, а интенсивность длинноволновой — по сверхлинейному закону вплоть до перехода к режиму когерентного излучения. Минимальные значения пороговой плотности тока в диодах с резонатором типа Фабри — Перо при 300 К порядка $(2 \dots 3) \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$. Напряжение включения в таких диодах находится в пределах 5 ... 15 В.

Таким образом, использование гетеропереходов в приборах с S-образной характеристикой позволяет значительно улучшить их основные параметры и расширить область применения этих приборов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение различных вопросов, связанных с применением метода жидкостной эпитаксии, показывает, что этот метод является весьма перспективным в технологии полупроводниковых материалов и приборов. Успехи современной полупроводниковой электроники, особенно оптоэлектроники и квантовой электроники, во многом определяются развитием метода жидкостной эпитаксии. Созданные этим методом эпитаксиальные гетероструктуры в твердых растворах GaAs—AlAs положили начало успешному освоению полупроводниковой техникой различных типов приборов на основе гетеропереходов. Достижения этого направления в физике и технологии полупроводниковых приборов столь значительны, что в настоящее время можно говорить о том, что уровень развития многих типов полупроводниковых приборов определяется возможностью их создания на основе гетероперехода.

В ближайшие годы следует ожидать интенсивного развития работ по жидкостной эпитаксии. Развитие этих работ, по всей видимости, будет происходить по двум основным направлениям:

- разработка промышленной технологии жидкостной эпитаксии;

- расширение круга полупроводниковых материалов и приборов, для которых в качестве метода технологии применяется жидкостная эпитаксия.

В настоящее время жидкостная эпитаксия в основном является лабораторным методом получения эпитаксиальных слоев и структур для полупроводниковых приборов. В то же время достигнутые с помощью этого метода успехи в технологии ряда полупроводниковых приборов массового применения (например, светодиодов на основе GaAs, GaP и гетеропереходов в твердых растворах GaAs—AlAs) делают весьма важной задачу разработки промышленной технологии жидкостной эпитаксии для таких объектов. Одним из наиболее перспективных вариантов жидкостной эпитаксии для промышленной реализации метода представляется вариант выращивания однослойных и многослойных структур различных полупроводниковых материалов из раствора-расплава, находящегося в зазоре между подложками (см. дополнительный список литературы к гл. 2).

Наряду с традиционными для жидкостной эпитаксии материалами (соединения $A^{III}B^V$ и твердые растворы на их основе) следует ожидать развития жидкостной эпитаксии как метода получения эпитаксиальных слоев и структур на основе соединений $A^{II}B^VI$, $A^{IV}B^VI$, $A^{II}B^{IV}C^V_2$, а также других типов полупроводниковых соединений и твердых растворов на их основе. Естественно, что успешная реализация различных типов полупроводниковых приборов на основе гетеропереходов в системе GaAs—AlAs будет стимулировать исследования по поиску новых идеальных пар для создания гетеропереходов и, следовательно, способствовать развитию жидкостной гетероэпитаксии как технологического метода получения гетеропереходов. Ряд интересных исследований в этом направлении был доложен, например, на Всесоюзной конференции по физическим процессам в гетеропереходах (см. сб. «Физические процессы в гетеропереходах», краткое содержание докладов Всесоюзной конференции, изд. КГУ, Кишинев, 1974 г.).

Развитие метода жидкостной гетероэпитаксии предопределяет как улучшение параметров известных типов приборов, так и создание новых типов приборов на основе гетеропереходов в полупроводниках. К успехам, достигнутым в этом направлении в последнее время только в приборах на основе гетеропереходов в системе GaAs—AlAs, можно отнести создание инжекционных гетеролазеров непрерывного действия со сроком службы более 1000 ч, получение распределенной обратной связи в гетеролазерах и осуществление вывода излучения под углом к поверхности волноводного слоя, создание гетеросветодиодов со 100%-ным внутренним квантовым выходом в активной области диода при внешнем квантовом выходе 6—8% (без нанесения просветляющего покрытия на диод), получение эффективности преобразования солнечных элементов до 18%, создание новых типов приборов на основе многослойных гетероструктур (фототранзисторы с широкозонным эмиттером, фототиристоры с широкой областью спектральной чувствительности и высоким коэффициентом усиления, лавинные гетерофотодиоды), различные реализации в приборах структур с плавными гетеропереходами и т. д.

Естественно, что разработка промышленной технологии жидкостной эпитаксии сделает более перспективными исследования, направленные как на создание новых типов полупроводниковых приборов, так и на улучшение параметров известных типов приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piann W. G. Temperature gradient zone melting.— «J. Metals», 1955, v. 7, № 9, p. 961.
2. Woodall J. M. Isothermal solution mixing growth of thin $Ga_{1-x}Al_xAs$ layers.— «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 1, p. 150.
3. Wagner R. C., Ellis W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth.— «Appl. Phys. Lett.», 1964, v. 4, № 5, p. 89.
4. Deitch R. H. Liquid-phase epitaxial growth of gallium arsenide under transient thermal conditions.— «J. Cryst. Growth.», 1970, v. 7, № 1, p. 69.
5. Nelson H. Epitaxial growth from the liquid state and its application to the fabrication of tunnel and laser diodes.— «RCA Rev.», 1963, v. 24, № 4, p. 603.
6. Guggenheim E. A. Mixtures. London, Oxford University Press, 1952.
7. Вагнер К. Термодинамика сплавов. Пер. с англ. М., Металлургиздат, 1957.
8. Wagner C. Thermodynamics of phase diagrams of binary systems involving compounds.— «Acta Met.», 1958, v. 6, № 5, p. 309.
9. Brebrick R. F. Liquidus line and Gibbs free energy of formation of a crystalline compounds A_mB_n (c) — linear temperature approximation.— «Met. Trans.», 1971, v. 2, № 6, p. 1657.
10. Steininger J. Thermodynamics and calculation of the liquidus — solidus gap in homogeneous monotonic alloy systems.— «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 6, p. 2713.
11. Veieland L. J. Phase equilibria of III—V compounds.— «Acta Met.», 1963, v. 11, № 2, p. 137.
12. Jordan A. S. Liquidus surfaces of ternary systems involving compound semiconductors. I. General thermodynamic analysis.— «Met. Trans.», 1971, v. 2, № 7, p. 1959.

13. Jordan A. S. Liquidus surfaces of ternary systems involving compound semiconductors. 2. Calculation of the liquidus isotherms and component partial pressures in the gallium-arsenic-zinc and gallium-phosphide-zinc.—«Met. Trans.», 1971, v. 2, № 7, p. 1965.

14. Stringfellow G. B., Green P. E. A quasi-chemical equilibrium calculation of Ge—Si—Sn and Ge—Si—Pb ternary phase diagrams.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 8, p. 1075.

15. Ilegems M., Pearson G. L. Derivation of the Ga—Al—As ternary phase diagram with applications to liquid phase epitaxy.—In: Proc. 2-nd Int. Symp. on Gallium Arsenide. Dallas, 1968, Oct. London, Inst. Phys. and Phys. Soc., 1969, p. 3.

16. Stringfellow G. B., Green P. E. Calculation of III—V ternary phase diagrams: indium—gallium—arsenic and indium—arsenic—antimony.—«J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30, № 7, p. 1779.

17. Antypas G. A., James L. W. Liquid epitaxial growth of $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ and its use as a high-efficiency, long-wavelength threshold photoemitter.—«J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 5, p. 2165.

18. Furukawa Z., Thurmond C. D. Solubility of Cu in GaAs.—«J. Phys. Chem. Solids», 1965, v. 26, № 9, p. 1535.

19. Panish M. B. The Ga—As—Si ternary phase system.—«J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 11, p. 1226.

20. Kimura S. Phase equilibria in the systems zinc+sulfur+tin and cadmium+sulfur+tin.—«J. Chem. Thermo.», 1971, v. 3, № 1, p. 7.

21. Panish M. B., Sumski S. Ga—Al—As: Phase, thermodynamic and optical properties.—«J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30, № 1, p. 129.

22. Heterojunctions on the base of $\text{Al}^{III}\text{B}^V$ semiconducting compounds and of their solid solutions.—In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akademiai Kiado, 1971, v. 1, p. 93. Aut.: Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, D. N. Tretyakov et al.

23. Hakki B. W. Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ p—n junctions.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 9, p. 1469.

24. Thurmond C. D. Phase equilibria in the Ga—As and the Ga—P systems.—«J. Phys. Chem. Solids», 1965, v. 26, № 5, p. 785.

25. Arthur J. R. Vapor pressures and phase equilibria in the Ga-As system.—«J. Phys. Chem. Solids», 1967, v. 28, № 11, p. 2257.

26. Darken L. S. Thermodynamics of binary metallic solutions.—«Trans. Met. Soc. AIME», 1967, v. 239, № 1, p. 80.

27. **Turkdogan E. T., Darken L. S.** Thermodynamics of binary metallic solutions.—«Trans. Met. Soc. AIME», 1968, v. 242, № 9, p. 1997.
28. **Prigogine I., Defay R.** Chemical Thermodynamics, Interscience Publ., London, 1965.
29. **Darken L. S.** Thermodynamics of ternary metallic solutions.—«Trans. Met. Soc. AIME», 1967, v. 239, № 1, p. 90.
30. **Thurmond C. D., Kowalchik M.** Germanium and silicon liquidus curves.—«Bell Syst. Techn. J.», 1960, v. 39, № 1, p. 169.
31. **Hall R. N.** Solubility of III—V Compound Semiconductors in column III liquides.—«J. Electrochem. Soc.», 1963, v. 110, № 5, p. 385.
32. **Schottky W. F., Bever M. B.** On the thermodynamic properties of the III—V compounds InSb, GaSb and InAs.—«Acta Met.», 1958, v. 6, № 5, p. 320.
33. **Trumbore F. A.** Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon.—«Bell. Syst. Techn. J.», 1960, v. 39, № 1, p. 205.
34. **Panish M. B., Ilegems M.** Crystalline solid solutions III—V systems.—In: Proc. 3rd Intern. Symp. on Gallium Arsenide and related compounds, Aachen, oct. 1970, publ. by the Inst. of Physics. London and Bristol, 1970, Confer. ser. № 9, p. 67.
35. **Blom G. M., Plaskett T. S.** Indium-gallium-antimony ternary phase diagram.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 11, p. 1831.
36. **Antypas G. A.** Gallium-gallium phosphide-gallium arsenide ternary phase diagram.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 11, p. 1393.
37. **Wu T. Y., Pearson G. L.** Phase diagram, crystal growth and band structure of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$.—«J. Phys. Chem. Solids», 1972, v. 33, № 2, p. 409.
38. **Stringfellow G. B.** Calculation of the Ga—In—P ternary phase diagram using the quasi-chemical equilibrium model.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 10, p. 1301.
39. **Blom G. M.** The In—Ga—P ternary phase diagram and its application to liquid phase epitaxial growth.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 11, p. 1834.
40. **Panish M. B.** Liquidus isotherms in the gallium-indium-arsenic system.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 7, p. 1202.
41. **Hubner D.** Calculation of III—V ternary phase diagrams Ga—As—P and Ga—Al—As.—In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akademiai Kiado. 1971, v. 1, p. 195.
42. **Antypas G. A., Yep T. O.** Growth and characterization of liquidphase epitaxial $\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$.—«J. Appl. Phys.», 1972, v. 42, № 8, p. 3201.

43. Antypas G. A. Ga — GaP — GaAs ternary phase diagram.— «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 5, p. 700.
44. Osamura K., Inoue T., Murakami Y. Experiments and calculation of the Ga — GaAs — GaP ternary phase diagram.— «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, № 1, p. 103.
45. Глазов В. М., Земсков В. С. Физико-химические основы легирования полупроводников, М., «Наука», 1967.
46. Фольберт О. Обзор некоторых физико-химических свойств соединений $Al^{III}B^V$ в связи с диаграммами состояния.— В сб. Новые полупроводниковые материалы. Под ред. А. Я. Нашельского. М., Металлургиздат, 1964, с. 5.
47. Logan R. M., Hurle D. T. Calculation of point defect concentration and nonstoichiometry in GaAs.— «J. Phys. Chem. Solids», 1971, v. 32, № 8, p. 1739.
48. Steininger J., Strauss A. J., Brebrick R. F. Phase diagram of the zinc — cadmium — tellurium ternary system.— «J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 10, p. 1305.
49. Panish M. B., Sumski S. Ga — As — Si: Phase studies and electrical properties of solution-grown Si-doped GaAs.— «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 7, p. 3195.
50. Preparation and investigation of epitaxial layers of $Al_xGa_{1-x}As$ solid solutions and of heterojunctions in the AlAs — GaAs system.— «Kristall und Technik», 1969, v. 4, № 4, p. 495. Aut.: Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, V. I. Korolkov et al.
51. Panish M. B. Gallium-gallium arsenide-gallium phosphide system: phase chemistry and solution growth $GaAs_{1-x}P_x$.— «J. Phys. Chem. Solids», 1969, v. 30, № 5, p. 1083.
52. Osamura K., Murakami I. Phase diagram of gallium arsenide-gallium phosphide quasi-binary system.— «Japan J. Appl. Phys.», 1969, v. 8, № 7, p. 967.
53. Пфанн В. Зонная плавка. Пер. с англ. Под ред. В. Н. Видгоровича. М., «Мир», 1970.
54. Mlavsky A. J., Weinstein M. Crystal growth of GaAs from Ga by a travelling-solvent method.— «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, № 9, p. 2885.
55. Романенко В. Н. Получение однородных полупроводниковых кристаллов. М., «Металлургия», 1966.
56. Burton J. A., Prim R. C., Slichter N. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt.— «J. Chem. Phys.», 1953, v. 21, № 11, p. 1987.
57. Rutter T. W., Chalmers B. A prismatic substructure formed during solidification of metals.— «Canad. J. Phys.», 1953, v. 31, № 1, p. 15.
58. Crossley J., Small M. B. Computer simulations of liquid phase epitaxy of gallium arsenide in gallium solution.— «J. Cryst. Growth», 1971, v. 11, № 2, p. 157.

59. Small M. B., Barnes J. F. Distribution of solvent in an unstirred melt under the conditions of crystal growth by liquid epitaxy and its effect on the rate of growth.—*J. Cryst. Growth*., 1969, v. 5, № 1, p. 9.

60. Mitsuhashi T. Phenomenological theory on liquid phase epitaxy.—*Japan. J. Appl. Phys.*., 1970, v. 9, № 1, p. 90.

61. Minden H. Constitutional supercooling in gallium arsenide liquid phase epitaxy.—*J. Cryst. Growth*., 1970, v. 6, № 3, p. 228.

62. Tiller W. A. Theoretical analysis of requirements for crystal grown from solution.—*J. Cryst. Growth*., 1968, v. 2, № 1, p. 69.

63. Tiller W. A., Kand C. On the growth rate of crystals from solution.—*J. Cryst. Growth*., 1968, v. 2, № 4, p. 345.

64. Donahue J. A., Minden H. T. New technique for liquid phase epitaxy.—*J. Cryst. Growth*., 1970, v. 7, № 2, p. 221.

65. Гореленок А. Т., Царенков Б. В. Способ получения р — n переходов. Авт. свидетельство № 196174.—*БИ*., 1967, № 11.

66. Rubinstein M. Solubilities of gallium arsenide in metallic solvents.—*J. Electrochem. Soc.*., 1966, v. 113, № 7, p. 752.

67. Miko H., Otsubo M. High purity GaAs crystals grown by liquid phase epitaxy.—*Japan J. Appl. Phys.*., 1971, v. 10, № 4, p. 509.

68. Stewart C. E. E. Preparation of GaAs surfaces for epitaxial deposition.—*Sol.-St. Electron.*., 1967, v. 10, № 12, p. 1199.

69. Sandbanc C. An almost ideal substrate.—*Electronics*., 1967, v. 40, № 23, p. 117.

70. Политермический разрез GaAs — Zn.—*Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.*., 1972, т. 8, № 6, с. 1049. Авт.: О. В. Пелевин, Ф. А. Гимельфарб, М. Г. Мильвидский и др.

71. Политермический разрез GaAs — Te в системе Ga — As — Te.—*Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.*., 1972, т. 8, № 6, с. 1055. Авт.: Ф. А. Гимельфарб, Б. Д. Лайнер, М. Г. Мильвидский и др.

72. Некоторые особенности выделения второй фазы в арсениде галлия, легированном хромом.—*ФТТ*., 1969, т. 11, № 7, с. 2000. Авт.: Ф. А. Гимельфарб, Б. Г. Гирич, М. Г. Мильвидский и др.

73. Takeda Y., Hirai H., Hirao M. Phase diagram for the pseudobinary system germanium and gallium arsenide.—*J. Electrochem. Soc.*., 1965, v. 112, № 3, p. 363.

74. Köster W., Ulrich W. Das Dreistoffsystem gallium — arsen — zink.—*Z. Metallkunde*., 1958, v. 49, № 7, p. 361.

75. Кузнецов Г. М., Кузнецова С. К. Исследование сплавов разреза GaAs — Sn.—*Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.*., 1967, т. 3, № 6, с. 981.

76. Kang C. S., Greene P. E. Tin and tellurium doping characteristics in gallium arsenide epitaxial layers grown from Ga

solution.— In: Proc. 2nd Intern. Symp. on Gallium arsenide, Dallas, oct. 1968, publ. by the Inst. of Phys. and the Phys. Soc. London, 1969, conf. ser. № 7, p. 18.

77. Влияние индивидуальности примеси на рассеяние и поглощение примесей в арсениде галлия электронного типа проводимости.— «Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.», 1966, т. 2, № 4, с. 657. Авт.: В. И. Фистуль, Э. М. Омеляновский, О. В. Пелевин и др.

78. Куру И. Получение эпитаксиальных пленок арсенида галлия n -типа методом жидкостной эпитаксии.— «Ташиба Рэвью», 1969, т. 24, № 6, с. 702.

79. Casey H. C., Panish M. B., Wolfstirn K. B. Influence of surface band bending on the incorporation of impurities in semiconductors: Te in GaAs.— «J. Phys. Chem. Solids», 1971, v. 32, № 3, с. 571.

80. Greene P. D. Behavior of selenium and tellurium dopants in the solution growth of gallium arsenide.— «Sol.-St. Commun.», 1971, v. 9, № 15, p. 1299.

81. Harris J. S., Snyder W. L. Homogeneous solution grown epitaxial GaAs by tin doping.— «Sol.-St. Electron.», 1969, v. 12, № 5, p. 337.

82. Rosztochy F. E., Wolfstirn K. B. Distribution coefficient of germanium in gallium arsenide crystals grown from gallium solutions.— «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 1, p. 426.

83. Гореленок А. Т. Эпитаксиальные слои n — p структуры арсенида галлия. Канд. дис., Л., ФТИ АН СССР, 1969.

84. Carballis T. C., Digeut D., Lebailly J. Electrical properties of solution grown GaAs layers.— In: Proc. 2nd Intern. Symp. on Gallium arsenide, Dallas, oct. 1968, publ. by the Inst. of Phys. and the Phys. Soc., London, 1969, conf. ser. № 7, p. 28.

85. Cohrane C. L., Foster L. M. Reactions of gallium with quartz and with water vapor, with implications in the synthesis of gallium arsenide.— «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 2, p. 149.

86. Abrahamis M. S., Buiochi C. J. Mechanism of thermal annihilation of stacking faults in GaAs.— «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 6, p. 2358.

87. Чистяков Ю. Д. Физико-химическое исследование механизма ориентированного нарастания (эпитаксии) металлов и полупроводников. Докт. дис. М., МИСЧС, 1967.

88. Maruyama S. Surface smoothness and lattice constant of gallium arsenide grown by liquid phase epitaxy.— «Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 1, p. 31.

89. Rubinstein M. Solubilities of gallium phosphide in metallic solvents.— «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 3, p. 69C.

90. Efficient green electroluminescence from GaP p — n junctions grown by liquid-phase epitaxy.— «J. Appl. Phys.», 1968,

v. 39, № 6, p. 2962. ABT: K. K. Shih, J. M. Woodall, S. E. Blum et al.

91. Weinstein M., Mlavsky A. I. Growth of GaP crystals and p—n junctions by a travelling solvent method.—«J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 6, p. 1892.

92. Panish M. B., Sumski S. A capillary liquid film technique for solution epitaxy of III—V compounds.—«J. Cryst. Growth», 1971, v. 11, № 1, p. 101.

93. Saul R. H., Hackett W. H. Distribution of impurities in zinc, oxygen-doped gallium phosphide liquid phase epitaxy layers.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 7, p. 921.

94. Jordan A. S. The solid solubility isotherms of Zn in GaP and GaAs.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 5, p. 781.

95. Panish M. B. The Ga—P—Te system.—«J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 11, p. 1161.

96. Kressel H., Ladany I. The effect of the donor concentration on the optical efficiency of solution-grown GaP diodes.—«Sol.-St. Electron.», 1968, v. 11, № 7, p. 647.

97. Sudlow R. D., Mottram A., Peaker A. R. Doping gradients in layers of gallium phosphide grown by liquid epitaxy.—«J. Mater. Science», 1972, v. 7, № 1, p. 168.

98. Solubility and electrical behavior of group IV. Impurities in solution grown gallium phosphide.—«J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 12, p. 1208. Aut.: F. A. Trumbore F. A., H. G. White, M. Kowalchik et al.

99. Shih K. K., Lorenz M. R., Foster L. M. Preparation of efficient electroluminescent diodes from p on n liquid-phase epitaxial layers of GaP.—«J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 6, p. 2747.

100. Ladany I. Gallium phosphide double-epitaxial diodes.—«J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 7, p. 993.

101. Lorenz M. R., Pilkuhn M. G. Luminescence from GaP, containing silicon.—«J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 1, p. 61.

102. Logan R. A., White H. G., Wiegmann W. Efficient green electroluminescence in nitrogen-doped GaP p—n junctions.—«Appl. Phys. Letters», 1968, v. 13, № 4, p. 139.

103. Properties of GaP red-emitting diodes grown by liquid-phase epitaxy. I. Effect of Oxygen and tellurium concentrations in the epitaxial n-layer.—«Japan J. Appl. Phys.», 1969, v. 8, № 12, p. 1469.

104. Lorenz M. R., Pilkuhn M. G. Preparation and properties of solution-grown epitaxial p—n junctions in GaP.—«J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 11, p. 4094.

105. Saul R. H. Reduced dislocation densities in liquid-phase epitaxy layers by intermittent growth.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 5, p. 793.

106. Rozgonyi G. A., Iizuka T., Haszko S. E. Etch pit analysis of dislocation—impurity complexes in GaP substrates and LPE layers.— «J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 3, p. 74C.

107. Rosztochy F. E., Stein W. W. Preparation of semiconductor heterojunctions by liquid phase epitaxy.— In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akademiai Kiado, 1971, v. 1, p. 333.

108. Blom G. M. Electroluminescence in liquid-phase epitaxial gallium antimonide diodes.— «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 3, p. 1057.

109. Козлов Ю. М. О влиянии некоторых оптимальных условий роста на образование совершенных эпитаксиальных слоев стибнида галлия, выращенных из растворов в расплавленных металлах.— В сб.: «Физика полупроводников», Новосибирск, НЭТИ, 1968, с. 91.

110. Blom G. M., Woodall J. M. Efficient electroluminescence from InP diodes grown by liquid-phase epitaxy.— «Appl. Phys. Letters», 1970, v. 17, № 9, p. 373.

111. Rosztochy F. E., Antypas G. A., Casau C. J. Distribution coefficients of the Ge, Sn and Te, InP grown by liquid phase epitaxy.— In: Proc. 3rd Intern. Symp. on Gallium Arsenide and related compounds, Aachen, oct. 1970, publ. by the Inst. of Physics, London and Bristol, 1970, confer. ser. № 9, p. 86.

112. Brown M. A. C. S., Porteous P. Epitaxial indium arsenide lasers.— «Sol.-St. Electron.», 1967, v. 10, № 1, p. 76.

113. Tamura T., Moriizumi T., Takahashi K. Preparation of zinc telluride-indium arsenide heterojunctions by liquid-phase epitaxy.— «Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 6, p. 813.

114. Mengailis B., Calawa A. R. Solution regrowth of planar InSb laser structures.— «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 1, p. 58.

115. Косогов О. В., Перевазкин Л. С. Электрические свойства эпитаксиальных p^+-p -переходов в антимониде индия.— «ФТП», 1970, т. 4, № 8, с. 1611.

116. Montegu B., Mayet L., Castet L. Epitaxie en phase liquide d'antimonure d'indium sur tellure de cadmium.— «Thin Solid Films», 1971, v. 8, № 3, p. 183.

117. Шумский М. Г. Рентгенографическое исследование структуры некоторых полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе. Канд. дис., МИСиС. М., 1973.

118. Laugier A., Gavand M., Mesnard G. Depots de germanium par epitaxie a partir de solutions dans l'etain et les melanges plombetaïn.— «Sol.-St. Electron.», 1967, v. 10, № 1, p. 77.

119. Пак С. П. Выращивание слоев Ge, Si и GaAs методом жидкостной эпитаксии и некоторые их электрофизические свойства. Канд. дис., Новосибирск, НЭТИ, 1967.

120. Kijima K., Miyamoto N., Nishizawa J. Nucleus centers on solution-grown germanium epitaxial layers.—*J. Appl. Phys.*, 1971, v. 42, № 1, p. 486.

121. Харукадзу И. Выращивание Si и Ge эпитаксией из жидкой фазы.—*«Хандатай кэнкюсё хококу»*, SRI, 1968, v. 6, № 3, p. 17.

122. Mayet L., Laugier A. Formation of macroscopic twins during liquid-phase epitaxy of germanium.—*J. Cryst. Growth*, 1971, v. 8, № 1, p. 72.

123. Лак С. П., Городецкий А. Ф., Александров Л. Н. Исследование совершенства эпитаксиальных слоев германия в зависимости от внешних условий при выращивании из раствора—расплава.—В сб.: Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Ч. I. Новосибирск, «Наука», СО АН СССР, 1968, с. 581.

124. Губенко А. Я. Рост кристаллов и пленок из раствора.—В сб. Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Ч. I. Новосибирск, «Наука» СО АН СССР, 1968, с. 548.

125. Laugier A., Gavand M., Mesnard G. Electrical properties of germanium—gallium arsenide heterojunctions prepared from solution.—*Sol.-St. Electron.*, 1970, v. 13, № 6, p. 741.

126. Губенко А. Я., Кипарисова И. К. Рост кристаллов кремния из растворов в расплаве.—В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 187.

127. Feucht D. L. Preparation and properties of Ge—Ge_xSi_{1-x}, Ge—GaAs and Si—GaP heterojunctions.—In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer structures, Budapest, Academic Kiado, 1971, v. 1, p. 39.

128. Wagner P., Lorenz M. R. Solubility of ZnSe and ZnTe in Ga and In.—*J. Phys. Chem. Solids*, 1966, v. 27, № 11/12, p. 1749.

129. Dendritic growth of ZnS crystals.—*Phys. Stat. Solidi*, 1965, v. 12, № 1, p. K1. Aut: I. Bertoti, E. Lendvay, M. Farkas-Jahnke et al.

130. Применение метода жидкостной эпитаксии для выращивания монокристаллических слоев халькогенидов цинка.—В кн.: Материалы Всесоюзной конференции «Применение электролюминесценции в народном хозяйстве», Черновцы, окт. 1971, с. 42. Авт.: И. А. Миронов, И. М. Строганова, Л. П. Кужелев и др.

131. Widmer R., Bortfeld D. P., Kleinknecht F. P. Liquid phase epitaxy on zinc telluride.—*J. Cryst. Growth*, 1970, v. 6, № 3, p. 237.

132. Fujita S., Itoh K., Arai S. Epitaxial solution growth of ZnTe on ZnSe.—*Japan J. Appl. Phys.*, 1971, v. 10, № 4, p. 516.

133. Vapor deposition of semiconducting mononitrides of Sc, Y and the rare earth elements.—«RCA Rev.», 1970, v. 31, № 4, p. 680.

134. Aven M., Woodbury H. H. Purification of II—VI compounds by solvent extraction.—«Appl. Phys. Letters», 1962, v. 1, № 3, p. 53.

135. Wagner J. M., Thompson A. G. Growth and characterization of lead telluride epitaxial layers.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 7, p. 936.

136. Rubinstein M. Solution growth of some II—VI compounds using tin as a solvent.—«Trans. Met. Soc. AIME», 1969, v. 245, № 3, p. 457.

137. Pajczkowska A., Dziuba F. Z. Solubility of mercury (II) sulfide, mercury (II) selenide, and mercury (II) telluride in mercury.—«J. Cryst. Growth», 1971, v. 11, № 1, p. 21.

138. Бергер Л. М., Прочухан В. Д. Тройные алмазоподобные полупроводники. М., «Металлургия», 1968.

139. Heteroepitaxy involving ZnSiP_2 , ZnGeP_2 , CdSnAs_2 compounds.—In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer structures, Budapest. Akadémiai Kiadó, 1971, v. 1, p. 333. Aut: I. Bertóti, L. Vargev, M. Farkas-Janke et al.

140. Вулей Дж. Твердые растворы соединений $\text{Al}^{\text{III}}\text{BV}$.—В кн. Полупроводниковые соединения $\text{Al}^{\text{III}}\text{BV}$. Пер. с англ. под ред. В. Н. Вигдоровича и А. Я. Нашельского. М., «Металлургия», 1967, с. 11.

141. К вопросу о кристаллизации полупроводников из раствора-расплава.—В сб. Исследования по полупроводникам. Кишинев, Карта Молдовеняскэ, 1964, с. 123. Авт.: Г. А., Калюжная, Д. Н. Третьяков, А. С. Борщевский и др.

142. Ettenberg M., Paff R. Thermal expansion of AlAs.—«J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 10, p. 3926.

143. Фотолюминесценция твердых растворов арсенид галлия.—арсенид алюминия, легированных германием.—«ФТП», 1971, т. 5, № 6, с. 1422. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, О. А. Ниня и др.

144. Sugiyama K., Kawakami T. Photoluminescence of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ crystals grown by liquid phase epitaxy.—«Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 8, p. 1007.

145. Особенности фотолюминесценции эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, легированных германием.—«ФТП», 1972, т. 6, № 5, с. 951. Авт.: Л. М. Долгинов, В. Ю. Рогоулин, А. А. Шленский и др.

146. Cambell D. R., Shih K. K. Anomalies in the solubility for Zn in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ —«Appl. Phys. Letters», 1971, v. 19, № 9, p. 330.

147. Shih K. K., Blum J. M. Effect of partial dissolution during liquid phase epitaxial (LPE) growth of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on the efficiency of diffused light-emitting diodes.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 10, p. 1631.

148. Shih K. K. Epitaxial growth of $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ from liquid phase.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 3, p. 387.

149. Holonyak N., Wolfe C. M., Moore J. S. Vapor-liquid-solid growth of gallium phosphide (GaP , GaAsP).—«Appl. Phys. Letters», 1965, v. 6, № 4, p. 64.

150. Wolff G., La Bell H. E., Das B. N. Solution growth of (ZnHg) Te and Ga(AsP) .—«Trans. Met. Soc. AIME», 1968, v. 242, № 3, p. 436.

151. Pierron E. D., Burd J. M., McNeely J. B. Defects studies of semiconductor materials.—«Metallurg. Trans.», 1970, v. 1, № 3, p. 639.

152. Abrahams M. S., Weisberg L. R., Tietjen J. J. Stresses in heteroepitaxial layers: $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ on gallium arsenide.—«J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 9, p. 3754.

153. Takahashi K., Moriizumi T., Shirose S. Preparation and properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ single crystals by solution growth technique.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 10, p. 1639.

154. Panish M. B., Lynch R. T., Sumski S. Phase and thermodynamic properties of the $\text{Ga}-\text{Al}-\text{P}$ system: Solution epitaxy of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ and AlP .—«Trans. Met. Soc. AIME», 1969, v. 245, № 3, p. 559.

155. Рентгеноспектральные исследования эпитаксиальных слоев полупроводниковых твердых растворов.—В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск. «Наука», 1972, с. 134. Авт.: Ф. А. Гимельфарб, Л. М. Долгинов, Т. А. Ухорская и др.

156. Kressel H., Ladany I. Electroluminescence in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ diodes prepared by liquid-phase epitaxy.—«J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 11, p. 5339.

157. Stimulated emission in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$.—«Appl. Phys. Letters», 1970, v. 17, № 10, p. 430. Aut.: R. D. Burnham, N. Jr. Holonyak, D. L. Keune et al.

158. Okuno Y., Suto K., Nishizawa T. Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ crystals from solution.—«Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 3, p. 388.

159. Reproducible preparation of homogeneous $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ mixed crystals.—«Appl. Phys. Letters», 1971, v. 19, № 9, p. 348. Aut.: H. Iton, K. Hara, A. Tanaka et al.

160. Panish M. B. The $\text{Ga}+\text{In}+\text{P}$ system.—«J. Chem. Thermodyn.», 1970, v. 2, № 3, p. 319.

161. Foster L. M., Woods J. E. Thermodynamic analysis of the III—V alloy semiconductor phase diagrams. I. InSb—GaSb, InAs—GaAs and InP—GaP.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 7, p. 1175.

162. Plaskett T., Woods J. The growth and some properties of $Ga_xIn_{1-x}Sb$.—«J. Cryst. Growth», 1971, v. 11, № 3, p. 341.

163. Stringfellow G. B., Greene P. E. Liquid phase epitaxial growth of $InAs_{1-x}Sb_x$.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 5, p. 805.

164. Burnham R. D., Holonyak N., Jr., Scifres D. R. $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ — $GaAs_{1-y}P_y$ heterostructure laser and lamp junctions.—«Appl. Phys. Letters», 1970, v. 17, № 10, p. 455.

165. Double heterojunction aluminium gallium arsenide phosphide quaternary lasers.—«Appl. Phys. Letters», 1971, v. 19, № 2, p. 25. Авт.: R. D. Burnham, R. N. Jr. Holonyak, Zh. I. Alferov et al.

166. Получение и свойства эпитаксиальных слоев твердых растворов GaAs—ZnSe.—«Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.», 1973, т. 9, № 1, с. 3. Авт.: Е. Г. Шевченко Л. М. Долгинов, Ф. А. Гимельфарб и др.

167. Aven M. Mechanism of charge transport and light emission in $ZnSe_xTe_{1-x}$ p—n junctions.—«J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 5, p. 2302.

168. Изучение процессов растворения и кристаллизации в системе Hg— $Cd_xHg_{1-x}Te$.—В сб. Проблемы физики соединений $A^{IV}B^{VI}$ (материалы совещания), Вильнюс, ВГУ, 1972, т. 2, с. 160. Авт.: С. И. Педос, А. В. Ванюков, Е. Д. Юханов и др.

169. A developmental germanium p—n—p junction transistor.—«Proc. IRE», 1952, v. 40, № 11, p. 1352. Авт.: R. R. Law, C. W. Mueller, J. I. Pankove et al.

170. Алферов Ж. И. Разработка и исследование мощных сплавных германиевых и кремниевых выпрямителей. Канд. дисс. Л., ФТИ АН СССР, 1961.

171. Тихонов Ю. Н. Технология изготовления германиевых и кремниевых диодов и триодов. М., «Энергия», 1961.

172. Курносое А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов. М., «Судостроение», 1965.

173. Маслов А. А. Технология и конструкции полупроводниковых приборов. М., «Энергия», 1970.

174. Esaki L. New phenomena in narrow germanium p—n junctions.—«Phys. Rev.», 1958, v. 109, № 2, p. 603.

175. Holonyak N., Lesk I. A. Gallium arsenide tunnel diodes.—«Proc. IRE», 1960, v. 48, № 8, p. 1405.

176. Туннельные переходы в GaAs.—«ФТТ», 1965, т. 7, № 5, с. 1480. Авт.: А. Н. Именков, С. С. Мескин, Д. И. Наследов и др.

177. Гореленок А. Т., Именков А. Н., Царенков Б. В. Мощные эпитаксиальные туннельные диоды из GaAs.— «ФТП», 1968, т. 2, № 10, с. 1512.

178. Лебедев А. А., Стафеев В. И., Тучкевич В. М. Некоторые свойства диодов из германия с примесью золота.— «ЖТФ», 1956, т. 26, № 10, с. 2131.

179. Dumke W. R. Theory of the negative resistance in $p-i-n$ diodes.—In: Proc. 7th Intern. Conf. Phys. Semicond., Paris, 1964, p. 611.

180. Lampert M. A. Double injection in insulators.— «Phys. Rev.», 1962, v. 125, № 1, p. 126.

181. Исследование S-диодов на основе полунизолирующего GaAs, легированного хромом.— «ФТП», 1970, т. 4, № 11, с. 2035. Авт.: Ж. И. Алферов, В. К. Ермаков, В. И. Корольков и др.

182. Gunn J. B. Travelling-wave interaction between the optical modes of a polar lattice and a stream of charge carriers.— «Sol.-St. Commun.», 1963, v. 1, № 4, p. 88.

183. Ridley B. K., Watkins T. B. The possibility of negative resistance effect in semiconductors.— «Proc. Phys. Soc.», 1961, v. 78, № 500, p. 293.

184. Хилсум С. Усилители и генераторы, использующие явление переноса электронов.— «ТИРП», 1962, т. 50, № 2, с. 174.

185. Growth and characterization of gallium arsenide for microwave devices.—In: Proc. 3rd Intern. Symp. on Gallium Arsenide and related compounds, Aachen, oct. 1970, publ. by the Inst. of Physics, London and Bristol, 1970, confer. ser. № 9, p. 108. Aut.: S. Knight, L. D. Dawson, J. V. D'Alenzo et al.

186. Efficient electroluminescence from GaAs diodes at 300°K.— «Appl. Phys. Lett.», 1966, v. 9, № 6, p. 221. Aut.: H. Rupprecht, J. M. Woodall, K. Konnerth et al.

187. Квантовый выход излучения GaAs $p-p$ структур, легированных кремнием.— «ФТП», 1969, т. 3, № 12, с. 1815. Авт.: Н. С. Дубровская, Р. И. Кривошеева, С. С. Мескин и др.

188. Ladany I. Electroluminescence characteristics and efficiency of GaAs; Si diodes.— «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 2, p. 654.

189. Cusano D. A. Radiative recombination from GaAs directly excited by electron beams.— «Sol.-St. Commun.», 1964, v. 2, № 11, p. 353.

190. Hill D. E. Infrared transmission and fluorescence of doped GaAs.— «Phys. Rev.», 1964, v. 133, № 3A, p. A866.

191. Photoluminescence of GaAs.— «Sol.-St. Electron.», 1966, v. 9, № 4, p. 311. Aut.: M. B. Panish, H. I. Queisser, L. Derick et al.

192. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Ермакова А. Н. Исследование природы длинноволновых полос в спектрах реком-

solution.— In: Proc. 2nd Intern. Symp. on Gallium arsenide, Dallas, oct. 1968, publ. by the Inst. of Phys. and the Phys. Soc. London, 1969, conf. ser. № 7, p. 18.

77. Влияние индивидуальности примеси на рассеяние и полнотропию примесей в арсениде галлия электронного типа проводимости.— «Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.», 1966, т. 2, № 4, с. 657. Авт.: В. И. Фистуль, Э. М. Омеляновский, О. В. Пелевин и др.

78. Куру И. Получение эпитаксиальных пленок арсенида галлия *n*-типа методом жидкостной эпитаксии.— «Ташиба Рэвью», 1969, т. 24, № 6, с. 702.

79. Casey H. C., Panish M. B., Wolfstirn K. B. Influence of surface band bending on the incorporation of impurities in semiconductors: Te in GaAs.— «J. Phys. Chem. Solids», 1971, v. 32, № 3, с. 571.

80. Greene P. D. Behavior of selenium and tellurium dopants in the Solution growth of gallium arsenide.— «Sol.-St. Commun.», 1971, v. 9, № 15, p. 1299.

81. Harris J. S., Snyder W. L. Homogeneous solution grown epitaxial GaAs by tin doping.— «Sol.-St. Electron.», 1969, v. 12, № 5, p. 337.

82. Rosztochy F. E., Wolfstirn K. B. Distribution coefficient of germanium in gallium arsenide crystals grown from gallium solutions.— «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 1, p. 426.

83. Гореленок А. Т. Эпитаксиальные слои *p* — *n* структуры арсенида галлия. Канд. дис., Л., ФТИ АН СССР, 1969.

84. Carballis T. C., Digeut D., Lebailly J. Electrical properties of solution grown GaAs layers.— In: Proc. 2nd Intern. Symp. on Gallium arsenide, Dallas, oct. 1968, publ. by the Inst. of Phys. and the Phys. Soc., London, 1969, conf. ser. № 7, p. 28.

85. Cochrane C. L., Foster L. M. Reactions of gallium with quartz and with water vapor, with implications in the synthesis of gallium arsenide.— «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 2, p. 149.

86. Abrahams M. S., Buiocchi C. J. Mechanism of thermal annihilation of stacking faults in GaAs.— «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 6, p. 2358.

87. Чистяков Ю. Д. Физико-химическое исследование механизма ориентированного нарастания (эпитаксии) металлов и полупроводников. Докт. дис. М., МИСиС, 1967.

88. Maruyama S. Surface smoothness and lattice constant of gallium arsenide grown by liquid phase epitaxy.— «Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 1, p. 31.

89. Rubinstein M. Solubilities of gallium phosphide in metallic solvents.— «J. Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, № 3, p. 69C.

90. Efficient green electroluminescence from GaP *p* — *n* junctions grown by liquid-phase epitaxy.— «J. Appl. Phys.», 1968,

v. 39, № 6, p. 2962. ABT: K. K. Shih, J. M. Woodall, S. E. Blum et al.

91. Weinstein M., Mlavsky A. I. Growth of GaP crystals and p—n junctions by a travelling solvent method.—«J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 6, p. 1892.

92. Panish M. B., Sumski S. A capillary liquid film technique for solution epitaxy of III—V compounds.—«J. Cryst. Growth», 1971, v. 11, № 1, p. 101.

93. Saul R. H., Hackett W. H. Distribution of impurities in zinc, oxygen-doped gallium phosphide liquid phase epitaxy layers.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 7, p. 921.

94. Jordan A. S. The solid solubility isotherms of Zn in GaP and GaAs.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 5, p. 781.

95. Panish M. B. The Ga—P—Te system.—«J. Electrochem. Soc.», 1967, v. 114, № 11, p. 1161.

96. Kressel H., Ladany I. The effect of the donor concentration on the optical efficiency of solution-grown GaP diodes.—«Sol.-St. Electron.», 1968, v. 11, № 7, p. 647.

97. Sudlow R. D., Mottram A., Peaker A. R. Doping gradients in layers of gallium phosphide grown by liquid epitaxy.—«J. Mater. Science», 1972, v. 7, № 1, p. 168.

98. Solubility and electrical behavior of group IV. Impurities in solution grown gallium phosphide.—«J. Electrochem. Soc.», 1965, v. 112, № 12, p. 1208. Aut.: F. A. Trumbore F. A., H. G. White, M. Kowalchik et al.

99. Shih K. K., Lorenz M. R., Foster L. M. Preparation of efficient electroluminescent diodes from p on n liquid-phase epitaxial layers of GaP.—«J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 6, p. 2747.

100. Ladany I. Gallium phosphide double-epitaxial diodes.—«J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 7, p. 993.

101. Lorenz M. R., Pilkuhn M. G. Luminescence from GaP, containing silicon.—«J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, № 1, p. 61.

102. Logan R. A., White H. G., Wiegmann W. Efficient green electroluminescence in nitrogen-doped GaP p—n junctions.—«Appl. Phys. Letters», 1968, v. 13, № 4, p. 139.

103. Properties of GaP red-emitting diodes grown by liquid-phase epitaxy. I. Effect of Oxygen and tellurium concentrations in the epitaxial n-layer.—«Japan J. Appl. Phys.», 1969, v. 8, № 12, p. 1469.

104. Lorenz M. R., Pilkuhn M. G. Preparation and properties of solution-grown epitaxial p—n junctions in GaP.—«J. Appl. Phys.», 1966, v. 37, № 11, p. 4094.

105. Saul R. H. Reduced dislocation densities in liquid-phase epitaxy layers by intermittent growth.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 5, p. 793.

106. Rozgonyi G. A., Iizuka T., Haszko S. E. Etch pit analysis of dislocation—impurity complexes in GaP substrates and LPE layers.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 3, p. 74C.

107. Rosztochy F. E., Stein W. W. Preparation of semiconductor heterojunctions by liquid phase epitaxy.—In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1971, v. 1, p. 333.

108. Blom G. M. Electroluminescence in liquid-phase epitaxial gallium antimonide diodes.—«J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 3, p. 1057.

109. Козлов Ю. М. О влиянии некоторых оптимальных условий роста на образование совершенных эпитаксиальных слоев стибнида галлия, выращенных из растворов в расплавленных металлах.—В сб.: «Физика полупроводников», Новосибирск, НЭТИ, 1968, с. 91.

110. Blom G. M., Woodall J. M. Efficient electroluminescence from InP diodes grown by liquid-phase epitaxy.—«Appl. Phys. Letters», 1970, v. 17, № 9, p. 373.

111. Rosztochy F. E., Antypas G. A., Casau C. J. Distribution coefficients of the Ge, Sn and Te, InP grown by liquid phase epitaxy.—In: Proc. 3rd Intern. Symp. on Gallium Arsenide and related compounds, Aachen, oct. 1970, publ. by the Inst. of Physics, London and Bristol, 1970, confer. ser. № 9, p. 86.

112. Brown M. A. C. S., Porteous P. Epitaxial indium arsenide lasers.—«Sol.-St. Electron.», 1967, v. 10, № 1, p. 76.

113. Tamura T., Moriizumi T., Takahashi K. Preparation of zinc telluride-indium arsenide heterojunctions by liquid-phase epitaxy.—«Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 6, p. 813.

114. Mengailis B., Calawa A. R. Solution regrowth of planar InSb laser structures.—«J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 1, p. 58.

115. Косогов О. В., Перевязкин Л. С. Электрические свойства эпитаксиальных n - p -переходов в антимониде индия.—«ФТП», 1970, т. 4, № 8, с. 4611.

116. Montegu B., Mayet L., Castet L. Epitaxie en phase liquide d'antimonure d'indium sur tellurure de cadmium.—«Thin Solid Films», 1971, v. 8, № 3, p. 183.

117. Шумский М. Г. Рентгенографическое исследование структуры некоторых полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе. Канд. дис., МИСиС. М., 1973.

118. Laugier A., Gavand M., Mesnard G. Depots de germanium par epitaxie a partir de solutions dans l'étain et les mélanges plombétain.—«Sol.-St. Electron.», 1967, v. 10, № 1, p. 77.

119. Пак С. П. Выращивание слоев Ge, Si и GaAs методом жидкостной эпитаксии и некоторые их электрофизические свойства. Канд. дис., Новосибирск, НЭТИ, 1967.

120. Kijima K., Miyamoto N., Nishizawa J. Nucleus centers on solution-grown germanium epitaxial layers.—«J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 1, p. 486.

121. Харукадзу И. Выращивание Si и Ge эпитаксией из жидкой фазы.—«Хандатай кэнкюсё хококу», SRI, 1968, v. 6, № 3, p. 17.

122. Mayet L., Laugier A. Formation of macroscopic twins during liquid-phase epitaxy of germanium.—«J. Cryst. Growth», 1971, v. 8, № 1, p. 72.

123. Пак С. П., Городецкий А. Ф., Александров Л. Н. Исследование совершенства эпитаксиальных слоев германия в зависимости от внешних условий при выращивании из раствора — расплава.— В сб.: Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Ч. I. Новосибирск, «Наука», СО АН СССР, 1968, с. 581.

124. Губенко А. Я. Рост кристаллов и пленок из раствора.— В сб. Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников. Ч. I. Новосибирск, «Наука» СО АН СССР, 1968, с. 548.

125. Laugier A., Gavand M., Mesnard G. Electrical properties of germanium — gallium arsenide heterojunctions prepared from solution.—«Sol.-St. Electron.», 1970, v. 13, № 6, p. 741.

126. Губенко А. Я., Кипарисова И. К. Рост кристаллов кремния из растворов в расплаве.— В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 187.

127. Feucht D. L. Preparation and properties of $\text{Ge} - \text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Ge} - \text{GaAs}$ and $\text{Si} - \text{GaP}$ heterojunctions.— In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer structures, Budapest. Academical Kiadó, 1971, v. 1, p. 39.

128. Wagner P., Lorenz M. R. Solubility of ZnSe and ZnTe in Ga and In.—«J. Phys. Chem. Solids», 1966, v. 27, № 11/12, p. 1749.

129. Dendritic growth of ZnS crystals.—«Phys. Stat. Solidi», 1965, v. 12, № 1, p. K1. Aut: I. Bertóti, E. Lendvay, M. Farkas-Jahnke et al.

130. Применение метода жидкостной эпитаксии для выращивания монокристаллических слоев халькогенидов цинка.— В кн.: Материалы Всесоюзной конференции «Применение электролюминесценции в народном хозяйстве», Черновцы, окт. 1971, с. 42. Авт.: Н. А., Миронов, И. М. Строганова, Л. П. Кужедев и др.

131. Widmer R., Bortfeld D. P., Kleinknecht F. P. Liquid phase epitaxy on zinc telluride.—«J. Cryst. Growth», 1970, v. 6, № 3, p. 237.

132. Fujita S., Itoh K., Arai S. Epitaxial solution growth of ZnTe on ZnSe.—«Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 4, p. 516.

133. Vapor deposition of semiconducting mononitrides of Sc, Y and the rare earth elements.—«RCA Rev.», 1970, v. 31, № 4, p. 680.

134. Aven M., Woodbury H. H. Purification of II—VI compounds by solvent extraction.—«Appl. Phys. Letters», 1962, v. 1, № 3, p. 53.

135. Wagner J. M., Thompson A. G. Growth and characterization of lead telluride epitaxial layers.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 7, p. 936.

136. Rubinstein M. Solution growth of some II—VI compounds using tin as a solvent.—«Trans. Met. Soc. AIME», 1969, v. 245, № 3, p. 457.

137. Pajaczkowska A., Dziuba E. Z. Solubility of mercury (II) sulfide, mercury (II) selenide, and mercury (II) telluride in mercury.—«J. Cryst. Growth», 1971, v. 11, № 1, p. 21.

138. Бергер Л. М., Прочухан В. Д. Тройные алмазоподобные полупроводники. М., «Металлургия», 1968.

139. Heteroepitaxy involving ZnSiP_2 , ZnGeP_2 , CdSnAs_2 compounds.—In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer structures, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1971, v. 1, p. 333. Aut.: I. Bertóti, L. Vargev, M. Farkas-Janke et al.

140. Вулей Дж. Твердые растворы соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.—В кн. Полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Пер. с англ. под ред. В. Н. Вигдоровича и А. Я. Нашельского. М., «Металлургия», 1967, с. 141.

141. К вопросу о кристаллизации полупроводников из раствора-расплава.—В сб. Исследования по полупроводникам. Кишинев, Картя Молдовеняскэ, 1964, с. 123. Авт.: Г. А., Калюжная, Д. Н. Третьяков, А. С. Борщевский и др.

142. Ettenberg M., Paff R. Thermal expansion of AlAs.—«J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 10, p. 3926.

143. Фотолюминесценция твердых растворов арсенид галлия.—арсенид алюминия, легированных германием.—«ФТП», 1971, т. 5, № 6, с. 1422. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, О. А. Ниниа и др.

144. Sugiyama K., Kawakami T. Photoluminescence of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ crystals grown by liquid phase epitaxy.—«Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 8, p. 1007.

145. Особенности фотолюминесценции эпитаксиальных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, легированных германием.—«ФТП», 1972, т. 6, № 5, с. 951. Авт.: Л. М. Долгинов, В. Ю. Рогулин, А. А. Шленский и др.

146. Cambell D. R., Shih K. K. Anomalies in the solubility for Zn in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.—«Appl. Phys. Letters», 1971, v. 19, № 9, p. 330.

147. Shih K. K., Blum J. M. Effect of partial dissolution during liquid phase epitaxial (LPE) growth of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on the efficiency of diffused light-emitting diodes.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 10, p. 1631.

148. Shih K. K. Epitaxial growth of $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ from liquid phase.—«J. Electrochem. Soc.», 1970, v. 117, № 3, p. 387.

149. Holonyak N., Wolfe C. M., Moore J. S. Vapor-liquid-solid growth of gallium phosphide (GaP , GaAsP).—«Appl. Phys. Letters», 1965, v. 6, № 4, p. 64.

150. Wolff G., La Bell H. E., Das B. N. Solution growth of (ZnHg) Te and Ga(AsP) .—«Trans. Met. Soc. AIME», 1968, v. 242, № 3, p. 436.

151. Pierron E. D., Burd J. M., McNeely J. B. Defects studies of semiconductor materials.—«Metallurg. Trans.», 1970, v. 1, № 3, p. 639.

152. Abrahams M. S., Weisberg L. R., Tietjen J. J. Stresses in heteroepitaxial layers: $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ on gallium arsenide.—«J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 9, p. 3754.

153. Takahashi K., Moriizumi T., Shirose S. Preparation and properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ single crystals by solution growth technique.—«J. Electrochem. Soc.», 1971, v. 118, № 10, p. 1639.

154. Panish M. B., Lynch R. T., Sumski S. Phase and thermodynamic properties of the $\text{Ga}-\text{Al}-\text{P}$ system: Solution epitaxy of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$ and AlP .—«Trans. Met. Soc. AIME», 1969, v. 245, № 3, p. 559.

155. Рентгеноспектральные исследования эпитаксиальных слоев полупроводниковых твердых растворов.—В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск. «Наука», 1972, с. 134. Авт.: Ф. А. Гимельфарб, Л. М. Долгинов, Т. А. Ухорская и др.

156. Kressel H., Ladany I. Electroluminescence in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ diodes prepared by liquid-phase epitaxy.—«J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 11, p. 5339.

157. Stimulated emission in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$.—«Appl. Phys. Letters», 1970, v. 17, № 10, p. 430. Aut: R. D. Burnham, N. Jr. Holonyak, D. L. Keune et al.

158. Okuno Y., Suto K., Nishizawa T. Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ crystals from solution.—«Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 3, p. 388.

159. Reproducible preparation of homogeneous $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ mixed crystals.—«Appl. Phys. Letters», 1971, v. 19, № 9, p. 348. Aut.: H. Iton, K. Hara, A. Tanaka et al.

160. Panish M. B. The $\text{Ga}+\text{In}+\text{P}$ system.—«J. Chem. Thermod.», 1970, v. 2, № 3, p. 319.

161. Foster L. M., Woods J. E. Thermodynamic analysis of the III—V alloy semiconductor phase diagrams. I. InSb—GaSb, InAs—GaAs and InP—GaP.—*J. Electrochem. Soc.*, 1971, v. 118, № 7, p. 1175.

162. Plaskett T., Woods J. The growth and some properties of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$.—*J. Cryst. Growth*, 1971, v. 11, № 3, p. 341.

163. Stringfellow G. B., Greene P. E. Liquid phase epitaxial growth of $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$.—*J. Electrochem. Soc.*, 1971, v. 118, № 5, p. 805.

164. Burnham R. D., Holonyak N., Jr., Scifres D. R. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ — $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$ heterostructure laser and lamp junctions.—*Appl. Phys. Letters*, 1970, v. 17, № 10, p. 455.

165. Double heterojunction aluminium gallium arsenide phosphide quaternary lasers.—*Appl. Phys. Letters*, 1971, v. 19, № 2, p. 25. Авт.: R. D. Burnham, R. N. Jr. Holonyak, Zh. I. Alferov et al.

166. Получение и свойства эпитаксиальных слоев твердых растворов GaAs—ZnSe.—*Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер.*, 1973, т. 9, № 1, с. 3. Авт.: Е. Г. Шевченко Л. М. Долгинов. Ф. А. Гимельфарб и др.

167. Aven M. Mechanism of charge transport and light emission in $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ p—n junctions.—*J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, № 5, p. 2302.

168. Изучение процессов растворения и кристаллизации в системе $\text{Hg—Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.—В сб. Проблемы физики соединений $\text{A}^{II}\text{B}^{VI}$ (материалы совещания), Вильнюс, ВГУ, 1972, т. 2, с. 160. Авт.: С. И. Педос, А. В. Ванюков, Е. Д. Юханов и др.

169. A developmental germanium p—n—p junction transistor.—*Proc. IRE*, 1952, v. 40, № 11, p. 1352. Авт.: R. R. Law, C. W. Mueller, J. I. Pankove et al.

170. Алферов Ж. И. Разработка и исследование мощных сплавных германиевых и кремниевых выпрямителей. Канд. дисс. Л., ФТИ АН СССР, 1961.

171. Тихонов Ю. Н. Технология изготовления германиевых и кремниевых диодов и триодов. М., «Энергия», 1961.

172. Курносов А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов. М., «Судостроение», 1965.

173. Маслов А. А. Технология и конструкции полупроводниковых приборов. М., «Энергия», 1970.

174. Esaki L. New phenomena in narrow germanium p—n junctions.—*Phys. Rev.*, 1958, v. 109, № 2, p. 603.

175. Holonyak N., Lesk I. A. Gallium arsenide tunnel diodes.—*Proc. IRE*, 1960, v. 48, № 8, p. 1405.

176. Туннельные переходы в GaAs.—*ФТТ*, 1965, т. 7, № 5, с. 1480. Авт.: А. Н. Именков, С. С. Мескин, Д. Н. Наследов и др.

177. Гореленок А. Т., Именков А. Н., Царенков Б. В. Мощные эпитаксиальные туннельные диоды из GaAs.— «ФТП», 1968, т. 2, № 10, с. 1542.

178. Лебедев А. А., Стафеев В. И., Тучкевич В. М. Некоторые свойства диодов из германия с примесью золота.— «ЖТФ», 1956, т. 26, № 10, с. 2131.

179. Dumke W. R. Theory of the negative resistance in $p-i-n$ diodes.—In: Proc. 7th Intern. Conf. Phys. Semicond., Paris, 1964, p. 611.

180. Lampert M. A. Double injection in insulators.— «Phys. Rev.», 1962, v. 125, № 1, p. 126.

181. Исследование S-диодов на основе полунизолирующего GaAs, легированного хромом.— «ФТП», 1970, т. 4, № 11, с. 2035. Авт.: Ж. И. Алферов, В. К. Ермаков, В. И. Корольков и др.

182. Gunn J. B. Travelling-wave interaction between the optical modes of a polar lattice and a stream of charge carriers.— «Sol.-St. Commun.», 1963, v. 1, № 4, p. 88.

183. Ridley B. K., Watkins T. B. The possibility of negative resistance effect in semiconductors.— «Proc. Phys. Soc.», 1961, v. 78, № 500, p. 293.

184. Хилсум С. Усилители и генераторы, использующие явление переноса электронов.— «ТИИИ», 1962, т. 50, № 2, с. 174.

185. Growth and characterization of gallium arsenide for microwave devices.—In: Proc. 3rd Intern. Symp. on Gallium Arsenide and related compounds, Aachen, oct. 1970, publ. by the Inst. of Physics, London and Bristol, 1970, confer. ser. № 9, p. 108. Авт.: S. Knight, L. D. Dawson, J. V. D'Alenzo et al.

186. Efficient electroluminescence from GaAs diodes at 300°K.— «Appl. Phys. Lett.», 1966, v. 9, № 6, p. 221. Авт.: H. Rupprecht, J. M. Woodall, K. Konnerth et al.

187. Квантовый выход излучения GaAs $p-n$ структур, легированных кремнием.— «ФТП», 1969, т. 3, № 12, с. 1815. Авт.: Н. С. Дубровская, Р. И. Кривошеева, С. С. Мескин и др.

188. Ladany I. Electroluminescence characteristics and efficiency of GaAs: Si diodes.— «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, № 2, p. 654.

189. Cusano D. A. Radiative recombination from GaAs directly excited by electron beams.— «Sol.-St. Commun.», 1964, v. 2, № 11, p. 353.

190. Hill D. E. Infrared transmission and fluorescence of doped GaAs.— «Phys. Rev.», 1964, v. 133, № 3A, p. A866.

191. Photoluminescence of GaAs.— «Sol.-St. Electron.», 1966, v. 9, № 4, p. 311. Авт.: M. B. Panish, H. I. Queisser, I. Derick et al.

192. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Ермакова А. Н. Исследование природы длинноволновых полос в спектрах рекомби-

национного излучения диффузионных $p-n$ переходов в арсенид галлия.— «ФТП», 1967, т. 1, № 9, с. 1375.

193. Фотолуминесценция эпитаксиальных слоев арсенида галлия n -типа.— «ФТП», 1968, т. 2, № 10, с. 1441. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, Ю. В. Жилиев и др.

194. Спектры фотолуминесценции арсенида галлия при высоких уровнях легирования некоторыми элементами VI и II групп таблицы Д. И. Менделеева.— «ФТП», 1967, т. 1, № 11, с. 1702. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, Д. Н. Третьяков и др.

195. Observations concerning radiative efficiency and deep — level luminescence in n — type GaAs prepared by liquid phase epitaxy.— «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 11, p. 5139. Aut.: H. Kresel, F. Z. Hawrylo, M. S. Abrahams et al.

196. Излучательная рекомбинация в арсенид — галлиевых $p-n$ структурах с p -областью, легированной германием.— «ФТП», 1969, т. 3, № 5, с. 706. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, Д. Н. Третьяков и др.

197. Энергетический спектр арсенида галлия, легированного кремнием.— «ФТТ», 1968, т. 10, № 9, с. 2861. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, Е. П. Морозов и др.

198. Механизм излучательной рекомбинации в арсенид — галлиевых $p-n$ структурах, легированных кремнием.— «ФТП», 1969, т. 3, № 4, с. 554. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, Д. Н. Третьяков и др.

199. Carr W. N. Characteristics of a GaAs spontaneous infrared source with 40 percent efficiency.— «IEEE Trans.», 1965, v. ED-12, № 10, p. 531.

200. Band-filling model for GaAs injection luminescence.— «Appl. Phys. Letters», 1963, v. 2, № 9, p. 182. Aut.: D. F. Nelson, M. Gershenzon, A. Ashkin A. et al.

201. О механизме рекомбинационного излучения арсенида галлия.— «ФТТ», 1964, т. 6, № 4, с. 1235. Авт.: В. С. Багаев, Ю. Н. Герозашвили, Б. М. Вул и др.

202. Влияние компенсации на излучательную рекомбинацию в p - и p -GaAs.— «ФТП», 1970, т. 4, № 7, с. 1282. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Д. З. Гарбузов и др.

203. The spectral dependence of the radiative recombination kinetics in compensated GaAs.— «Phys. Status — Solidi (a)», 1972, v. 10, № 1, p. K13.

204. Logan R. A., White H. G., Trumbore F. A. External electroluminescence in GaP junctions.— «Appl. Phys. Letters», 1967, v. 10, № 7, p. 106.

205. Высокоэффективные диодные источники красного излучения из GaP.— «ФТП», 1968, т. 2, № 7, с. 1055. Авт.: В. М. Грачев, В. В. Евстропов, Н. М. Елисеева и др.

206. Saul R. H., Armstrong T., Hackett W. H. GaP red electroluminescent diodes with an external quantum efficiency of 7%.—«Appl. Phys. Letters», 1969, v. 15, № 7, p. 229.
207. Radiative recombination between deep donor—acceptor pairs in GaP.—«J. Appl. Phys.», 1965, v. 36, № 5, p. 1528. Авт.: M. Gershenzon, F. A. Trumbore, R. M. Mikulyak et al.
208. Logan R. A., White H. G., Wiegmann W. Efficient green electroluminescent junctions in gallium phosphide.—«Sol. St. Electron», 1971, v. 14, № 1, p. 55.
209. Coherent light from GaAs junctions.—«Phys. Rev. Letters», 1962, v. 9, № 9, p. 366. Авт.: R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley et al.
210. Stimulated emission of radiation from GaAs p—n junctions.—«Appl. Phys. Letters», 1962, v. 1, № 3, p. 62. Авт.: M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns et al.
211. Semiconductor maser of GaAs.—«Appl. Phys. Letters», 1962, v. 1, № 4, p. 91. Авт.: T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes et al.
212. Рекомбинационное излучение арсенида галлия.—«ФТТ», 1962, т. 4, № 4, с. 1062. Авт.: Д. Н. Наследов, А. А. Рогачев, С. М. Рывкин и др.
213. Басов Н. Г., Крохин О. Н., Попов Ю. М. Получение состояния с отрицательной температурой в р—п переходах вырожденных полупроводников.—«ЖЭТФ», 1961, т. 40, № 6, с. 1879.
214. Эффективная генерация когерентного излучения в инжекционных лазерах.—«ФТТ», 1971, т. 5, № 5, с. 972. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андриев, В. И. Бородулин и др.
215. Dousmanis G. C., Nelson H., Staebler D. L. Temperature dependence of threshold current in GaAs lasers.—«Appl. Phys. Letters», 1964, v. 5, № 9, p. 174.
216. Susaki W., Oku T., Sogo T. Threshold current density in solution-grown GaAs laser diodes.—«IEEE J. Quant. Electron.», 1967, v. 3, № 7, p. 332.
217. Kressel H., Hawrylo F. Z. Electrical and optical properties of GaAs injection lasers with closely compensated p-type region.—«J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, № 1, p. 205.
218. Елисеев П. Г. Исследование полупроводниковых инжекционных лазеров.—«Труды ФИАН СССР», 1970, т. 52, Сер. «Квант. радиофизика», с. 3.
219. Dymant J. C., D'Asaro L. A. Continuous operation of GaAs junction lasers on diamond heat sinks at 200°K.—«Appl. Phys. Letters», 1967, v. 11, № 9, p. 292.
220. Нельсон Г. Мощные импульсные лазерные диоды на основе GaAs, работающие при комнатной температуре.—«ТНИЭР», 1967, т. 55, № 8, с. 189.

221. Weiser K., Levitt R. S. Stimulated light emission from indium phosphide.— «Appl. Phys. Letters», 1963, v. 2, № 9, p. 178.

222. Laser effect in GaSb and InSb. In: Proc. 7-th Intern. Conf. Phys. Semicond., 1964, Paris; Dunod, 1965, p. 217. Aut.: C. Chi-paux, G. Duraffourg, J. Loudette et al.

223. Melngailis I. Maser action in InAs diodes.— «Appl. Phys. Letters», 1963, v. 2, № 9, p. 176.

224. Holonyak N., Bevacqua S. F. Coherent (visible) light emission from $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ junctions.— «Appl. Phys. Letters», 1962, v. 1, № 4, p. 82.

225. Когерентное излучение в эпитаксиальных структурах с гетеропереходами в системе AlAs — GaAs.— «ФТП», 1968, т. 2, № 10, с. 11545. Авт.: Ж. И. Алфедов, Д. З. Гарбузов, Ю. В. Жили-яев и др.

226. Emission from $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ diodes.— «IEEE J. Quant. Electron.», 1968, v. QE-4, № 1, p. 35. Aut.: H. Rupprecht, J. M. Woodall, G. D. Pettit et al.

227. $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ p — n junction lasers.— «Appl. Phys. Letters», 1971, v. 19, № 8, p. 271. Aut.: H. M. Macksey, N. Holonyak, D. P. Scifres et al.

228. Басов Н. Г., Крохин О. Н., Попов Ю. М. Возможность использования напряженных переходов для получения отрицательной температуры в полупроводниках.— «ЖЭТФ», 1960, т. 39, № 5, с. 1486. Использование непрямых переходов в полупроводниках для получения состояний с отрицательным коэффициентом поглощения.— «ЖЭТФ», 1961, т. 40, № 4, с. 1203.

229. Stimulated emission in an indirect semiconductor: N isoelectronic trap-assisted recombination in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($x > 0.44$).— «Appl. Phys. Letters», 1971, v. 19, № 8, p. 256. Aut.: N. Holonyak, D. R. Scifres, M. G. Craford et al.

230. Indirect-band-gap super-radiant laser in GaP containing isoelectronic traps.— «Phys. Rev. Letters», 1971, v. 27, № 24, p. 1647. Aut.: R. E. Nahory, K. L. Shaklee, R. E. Leheny et al.

231. Anderson R. L. Experiments on Ge — GaAs heterojunctions.— «Sol.-St. Electron.», 1962, v. 5, № 9—10, p. 341.

232. Алферов Ж. И., Халфин В. Б., Казаринов Р. Ф. Об одной особенности инжекции в гетеропереходе.— «ФТТ», 1966, т. 8, № 10, с. 3102.

233. Kodera H., Shirafuji J., Kurata K. Method of producing heterojunctions.— «Japan J. Appl. Phys.», 1966, v. 5, № 8, p. 743.

234. Dale J. R., Josh M. J. Alloys for GaAs devices.— «Sol.-St. Electron.», 1964, v. 7, № 2, p. 177.

235. Marinace J. C. Tunnel diodes by vapor growth of Ge on Ge and GaAs.— «IBM J. Res. Developm.», 1960, v. 4, № 7, p. 280.

236. Laugier A., Mesnard G. Simultaneous coherent and incoherent T. A. photon emission in Ge—GaAs tunnel heterojunctions.— «Sol.-St. Commun.», 1970, v. 8, № 2, p. 83.

237. Полупроводниковые триоды с гетеропереходами $p-n-GaAs-p+Ge$.— «ФТП», 1971, т. 5, № 9, с. 1840. Авт.: Г. Х. Аветисян, С. Г. Мадоян, Я. А. Федотов и др.

238. Nakano T. GaAs—Si heterojunctions by solution growth method.— «Japan J. Appl. Phys.», 1967, v. 6, № 7, p. 854.

239. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З. Спектр рекомбинационного излучения арсенида галлия при токовом возбуждении $p-n$ гетеропереходов фосфид галлия—арсенид галлия.— «ФТТ», 1965, т. 7, № 8, с. 2375.

240. Алферов Ж. И., Корольков В. И., Трукан М. К. Электрические свойства $p-n$ гетеропереходов фосфид галлия—арсенид галлия.— «ФТТ», 1966, т. 8, № 12, с. 3513.

241. Инжекционная люминесценция эпитаксиальных гетеропереходов в системе $GaP-GaAs$.— «ФТТ», 1967, т. 9, № 1, с. 279. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, В. И. Корольков и др.

242. Dale J. R. Semiconductor heterojunctions.— «Phys. Status Solidi», 1966, v. 16, № 2, p. 351.

243. Tansley T. L., Newman P. C. Measurements on heterojunctions alloyed on to GaAs.— «Sol.-St. Electron.», 1967, v. 10, № 5, p. 497.

244. Федотов Я. А., Грацерштейн А. И., Зимогорова Н. С. Спектры фоточувствительности и электролюминесценции $p-n$ гетеропереходов $GaAs-In_xGa_{1-x}As$.— «ФТП», 1970, т. 4, № 5, с. 980.

245. Donnelly J. P., Milnes A. G. Epitaxial growth Ge on Si.— «Proc. IEEE», 1966, v. 113, № 8, p. 1468.

246. Hovel H. J., Milnes A. G. Epitaxy of ZnSe on GaAs, Ge and ZnSe by an HCl close-spaced transport process.— «J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 6, p. 8.

247. Bloom S. Bandgap variation in quaternary alloys.— «J. Appl. Phys.», 1970, v. 41, № 4, p. 1864.

248. Hinkley E. D., Rediker R. H., Jadus D. K. GaAs—InSb $n-n$ heterojunction single-crystal Schottky barrier.— «Appl. Phys. Letters», 1965, v. 6, № 7, p. 144.

249. Rediker R. H., Stopek S., Ward J. H. R. Interface-alloy epitaxial heterojunctions.— «Sol.-St. Electron.», 1964, v. 7, № 6, p. 621.

250. Андреев В. М. Получение и исследование структур с гетеропереходами в системе арсенида алюминия—арсенид галлия. Канд. дис. Л., ФТИ АН СССР, 1969.

251. Инжекционные свойства гетеропереходов $n-Al_xGa_{1-x}As-p-GaAs$.— «ФТП», 1968, т. 2, № 7, с. 1016. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

252. Гетеропереходы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$.— В кн.: Физика электронно-дырочных переходов и полупроводниковых приборов М.—Л., «Наука», 1969, с. 260. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

253. Van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape.— «Phil. Res. Rep.», 1958, v. 13, № 1, p. 1.

254. Рекомбинационное излучение в эпитаксиальных структурах в системе $\text{AlAs} - \text{GaAs}$.— В кн.: Труды IX Международной конференции по физике полупроводников. Москва, 1968. Л., «Наука», 1969, с. 534. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Д. Н. Третьяков и др.

255. Механизм протекания тока при электролюминесценции p — n гетеропереходов.— «ФТП», 1972, т. 5, № 2, с. 366. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Д. З. Гарбузов и др.

256. Sah C. T., Noyse R. N., Shockley W. Carrier generation and recombination in p — n junctions and p — n junction characteristics.— «Proc. IRE», 1957, v. 45, № 9, p. 1228.

257. Рекомбинационное излучение в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с переменной шириной запрещенной зоны.— «ФТП», 1969, т. 3, № 4, с. 541. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

258. Alferov Zh. I. The injection luminescence of heterojunctions in A_3B_5 semiconductor compounds.— In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1971, v. 1, p. 93.

259. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$.— «ФТП», 1969, т. 3, № 11, с. 1633. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Д. Н. Третьяков и др.

260. Исследование гетеропереходов и p — n переходов в системе $\text{AlAs} - \text{GaAs}$ с помощью растрового электронного микроскопа — микроанализатора.— «ФТП», 1969, т. 3, № 10, с. 1470. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Мурыгин и др.

261. Механизм протекания тока в гетеропереходах p — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{n} - \text{GaAs}$.— «ФТП», 1970, т. 4, № 1, с. 167. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

262. Alferov Zh. I. Electroluminescence of heavily doped heterojunctions p — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{n} - \text{GaAs}$.— «J. Luminescence», 1970, v. 1, and 2, p. 869.

263. Диагональное туннелирование и поляризация излучения в гетеропереходах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$ и p — n переходах в GaAs .— «ФТП», 1969, т. 3, № 7, с. 1054. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, Е. П. Морозов и др.

264. Injection mechanism in GaAs diffused electroluminescent junctions.— «Phys. Rev.», 1965, v. 137, № 5A, p. A1583. Aut.: R. C. C. Leite, J. C. Sarace, D. H. Olson et al.

265. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П. Электролюминесценция в гетеропереходах GaP — GaAs.— «ФТП», 1967, т. 1, № 3, с. 465.

266. Panish M. B., Hayashi I., Sumski S. Technique for the preparation of low-threshold room-temperature gallium-arsenide laser diode structures.— «IEEE J. Quant. Electron.», 1969, v. QE-5, № 4, p. 210.

267. Пространственное распределение излучения инжекционных лазеров с гетеропереходами в системе GaAs — AlAs при комнатной температуре.— «ФТП», 1970, т. 4, № 9, с. 1697. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Е. И. Портной и др.

268. Исследование вольтамперных характеристик диффузионных р — n переходов в $\text{GaAs}_{0,65}\text{P}_{0,35}$.— «ФТП», 1967, т. 1, № 2, с. 260. Авт.: Ж. И. Алферов, В. И. Корольков, В. Н. Маслов и др.

269. Hicks H. G. B., Manley D. F. High purity gallium arsenide grown by liquid phase epitaxy.— «Sol.-St. Commun.», 1969, v. 7, № 20, p. 1463.

270. Бакли В. Р., Маккарти Д. Р. Высокотемпературный арсенидогаллиевый выпрямитель.— В кн.: Арсенид галлия. Пер. с англ. Под ред. А. А. Визеля, М., «Сов. радио», 1971, с. 294.

271. Высоковольтные р-п переходы в кристаллах $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$.— «ФТП», 1967, т. 1, № 10, с. 1579. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

272. Исследование высоковольтных р — n переходов в GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ методом регистрации тока, индуцированного электронным зондом.— «ФТП», 1970, т. 4, № 7, с. 1311. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

273. Electrical properties of high-voltage AlAs — GaAs p-n heterostructures.— In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Academicl Kiado, 1971, v. 2, p. 201. Aut.: V. M. Andreev, V. I. Korol'kov, Y. R. Nosov et al.

274. Brownson J. High-speed Ge — Si n-n alloyed heterodiodes.— «Trans. Met. Soc. of AIME», 1965, v. 233, № 3, p. 450.

275. Piann W. Composite tunnel diode.— Pat. USA, № 3118794, 1960.

276. Зубков А. М., Мадоян С. Г. Туннельный диод с гетеропереходом.— «Электронная техника, Сер. 2», 1967, вып. 1, с. 158.

277. Некоторые фотоэлектрические свойства р-п гетеропереходов фосфид галлия — арсенид галлия.— «ФТП», 1965, т. 7, № 4, с. 1235. Авт.: Ж. И. Алферов, Н. С. Зимогорова, М. К. Трукан и др.

278. р-п гетеропереходы GaAs — GaP.— В кн.: Физика р-п переходов. Рига, «Зинатне», 1966, с. 220. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, Н. С. Зимогорова и др.

279. Солнечные преобразователи на основе гетеропереходов $p\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-n\text{GaAs}$. — «ФТП», 1970, т. 4, № 12, с. 2378. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, М. Б. Каган и др.

280. Селективные гетерофотоэлементы в системе $\text{AlAs}-\text{GaAs}$ — «ФТП», 1971, т. 5, № 5, с. 988. Авт.: Ж. И. Алферов, О. А. Нишуа, И. И. Протасов и др.

281. Волмарк Дж. Т. Высокочувствительный фотоэлемент на полупроводниках, использующий внешний эффект. — «ТИРИ», 1957, т. 45, № 4, с. 474.

282. Координатно-чувствительные фотоэлементы на основе гетеропереходов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$. — «ФТП», 1969, т. 3, № 9, с. 1324. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Е. Л. Портной и др.

283. Фотолюминесценция твердых растворов $n-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. — «ФТП», 1971, т. 5, № 6, с. 1116. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, О. А. Нишуа и др.

284. Sujiyama K., Kawakami T. Photoluminescence of $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ crystals grown by liquid phase epitaxy. — «Japan J. Appl. Phys.», 1971, v. 10, № 8, p. 1007.

285. Рекомбинационное излучение твердых растворов $\text{GaAs}-\text{AlAs}$, легированных цинком. — «ФТП», 1971, т. 5, № 7, с. 1405. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, В. И. Колышкин и др.

286. Cusano D. A., Fenner G. E., Carlson R. O. Recombination scheme and intrinsic gap variation in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ semiconductors from electron beam and p-n diode excitation. — «Appl. Phys. Letters», 1964, v. 5, № 7, p. 144.

287. Источники спонтанного излучения на основе структур с гетеропереходами в системе $\text{AlAs}-\text{GaAs}$. — «ФТП», 1969, т. 3, № 6, с. 930. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

288. Linden K. J. Injection electroluminescence from diffused gallium-aluminium arsenide diodes. — «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 5, p. 2325.

289. Rupprecht H., Woodall J. M., Pettit G. D. Efficient visible electroluminescence at 300 °K from $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ p-n junction grown by liquid-phase epitaxy. — «Appl. Phys. Letters», 1967, v. 11, № 3, p. 81.

290. Black J. F., Ku S. M. Preparation and properties of $\text{AlAs}-\text{GaAs}$. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 3, p. 249.

291. Hill R., Williams F. Electric-field-dependent luminescent spectra of graded band-gap semiconductors. — «Appl. Phys. Letters», 1967, v. 11, № 9, p. 296.

292. Woodall J. M., Rupprecht H., Reuter W. Liquid-phase epitaxial growth of $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. — «J. Electrochem. Soc.», 1969, v. 116, № 6, p. 899.

293. Kressel H., Hawrylo F. Z., Almeleh N. Properties of efficient silicon-compensated $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ electroluminescent diodes.— «J. Appl. Phys.», 1969, v. 40, № 5, p. 2248.

294. Mischel P., Schul G. Properties of amphoteric silicon-doped $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ electroluminescent diodes.— In: Proc. 3rd Intern. Symp. on Gallium Arsenide and related compounds. Aachen, oct. 1970, publ. by the Inst. of Physics, London and Bristol, 1970, confer. ser. № 9, p. 188.

295. Dierschke E. G., Stone L. E., Haisty R. W. Efficient electroluminescence from zinc-diffused $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ diodes at 25 °C.— «Appl. Phys. Lett.», 1971, v. 19, № 2, p. 98.

296. Blum S. E., Chicotka R. J., Bischoff B. K. Gallium phosphide — its preparation in bulk ingot form.— «J. Electrochem. Soc.», 1968, v. 115, № 3, p. 324.

297. Onton A., Lorenz M. R. Electroluminescence in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$.— In: Proc. 3rd Intern. Symp. on Gallium Arsenide and related compounds. Aachen, at. 1970, publ. by the Institute of Physics, London and Bristol, 1970, confer. ser. № 9, p. 222.

298. Долгинов Л. М., Рогулин В. Ю., Шленский А. А. Источники красного спонтанного излучения на основе гетеропереходов $p\text{-Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{As}$ — $n\text{-Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2}\text{As}$. — «ФТП», 1971, т. 5, № 4, с. 648

299. Spontaneous light emission sources of epitaxial structures with AlAs — GaAs heterojunctions.— Ln: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akademiai Kiado, 1971, v. 2, p. 195.

300. Алферов Ж. И., Казаринов Р. Ф. Полупроводниковый лазер с электрической накачкой. Авт. свидетельство № 181737 от 30.3.63 г.

301. Кремер Г. Предполагаемый класс гетеропереходных инжекционных ПКГ.— «ГИИЭР», 1963, т. 51, № 12, с. 1754.

302. Алферов Ж. И. О возможности создания выпрямителя на сверхвысокие плотности тока на основе $p-i-n(p-n-p^+, p-p-p^+)$ — структуры с гетеропереходами.— «ФТП», 1967, т. 1, № 3, с. 436.

303. Инжекционная люминесценция эпитаксиальных гетеропереходов в системе GaP — GaAs.— «ФТТ», 1967, т. 9, № 1, с. 279. Авт.: Ж. И. Алферов, Д. З. Гарбузов, В. С. Григорьева и др.

304. Алферов Ж. И. Инжекционные гетеролазеры.— В кн.: «Полупроводниковые приборы и их применение». Под ред. Я. А. Фелотова, Вып. 25. М., «Сов. радио», 1972, с. 204.

305. Когерентное излучение в эпитаксиальных структурах с гетеропереходами в системе AlAs — GaAs.— «ФТП», 1968, т. 2, № 10, с. 1545. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

306. Kressel H., Nelson H. Close-confinement GaAs p-n junction lasers with reduced optical loss at room temperatures.— «RCA Rev.», 1969, v. 30, № 1, p. 106.

307. Гетероструктура $p^+Al_xGa_{1-x}As-pGaAs-nGaAs$ и некоторые свойства инжекционных лазеров на ее основе.— «УФЖ», 1971, т. 16, № 3, с. 383. Авт.: В. М. Андреев, Л. М. Долгинов, Е. Г. Шевченко и др.

308. Исследование влияния параметров гетероструктуры в системе GaAs—AlAs на пороговый ток лазеров и получение непрерывного режима генерации при комнатной температуре.— «ФТП», 1970, т. 4, № 9, с. 1826. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Д. З. Гарбузов и др.

309. Effect of the heterostructure parameters on characteristics of injection lasers in AlAs—GaAs system.— In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1971, v. 2, p. 171. Aut.: Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, D. Z. Garbuzov et al.

310. Kressel H., Lockwood H. F., Nelson H. Low-threshold $Al_xGa_{1-x}As$ Visible and IR-light-emitting diode lasers.— «IEEE J. Quant. Electron.», 1970, v. QE-6, № 6, p. 278.

311. Инжекционные лазеры на основе гетеропереходов в системе AlAs—GaAs с низким порогом генерации при комнатной температуре.— «ФТП», 1969, т. 3, № 9, с. 1328. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Е. Л. Портной и др.

312. Spatial emission characteristics of injection heterolasers in the AlAs—GaAs system.— In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1971, v. 2, p. 159. Aut.: Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, V. I. Borodulin.

313. Panish M. B., Hayashi I., Sumski S. Double-heterostructure injection lasers with room-temperature thresholds as low as 2300 a/cm^2 .— «Appl. Phys. Letters», 1970, v. 16, № 8, p. 326.

314. Инжекционный гетеролазер, работающий при температуре 163°C .— «ФТП», 1970, т. 4, № 12, с. 2388. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, П. Г. Елисеев и др.

315. Lasher G., Stern F. Spontaneous and stimulated recombination radiation in semiconductors.— «Phys. Rev.», 1964, v. 133, № 2A, p. A553.

316. Эффективные инжекционные гетеролазеры, работающие в диапазоне длин волн $7400-9000\text{ Å}$.— «ФТП», 1972, т. 6, № 3, с. 568. Авт.: Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, Т. Я. Белоусова и др.

317. Junction lasers which operate continuously at room temperature.— «Appl. Phys. Letters», 1970, v. 17, № 3, p. 109. Aut.: I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy et al.

318. Optical self-pulsing of junction lasers operating continuously at room temperature.— «Appl. Phys. Letters», 1971, v. 18, № 4, p. 155. Aut.: J. E. Ripper, J. C. Dymont, L. A. D'Asaro et al.

319. Semiconductor lasers operating continuously in the «visible» at room temperature.— «Appl. Phys. Letters», 1971, v. 18, № 9, p. 403. Aut.: B. I. Miller, J. E. Ripper, J. C. Dymont et al.

320. Твердые растворы AlGaAsP и инжекционные лазеры с двумя гетеропереходами на его основе.— «ФТП», 1972, т. 6, № 1, с. 97. Авт.: Р. Д. Барнэм, Н. Н. Голоныяк, Ж. Н. Алферов и др.

321. Schockley W. V. Pat. USA, № 2569347, 1951.

322. Jadus D. K., Feucht D. L. The realization of a GaAs — Ge wide band-gap emitter transistor.— «IEEE Trans. Electron. Dev.», 1969, v. 16, № 1, p. 102.

323. Hovel H. J., Milnes A. G. ZnSe — Ge Heterojunction transistor.— «IEEE Trans.», 1969, v. ED-16, № 9, p. 766.

324. Slegler K. J., Milnes A. G., Feucht D. L. ZnSe — GaAs and ZnSe — Ge heterojunction transistors.— In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1971, v. 1, p. 73.

325. Ридэйкер Р., Квист Т. М., Лэкс В. Быстродействующие фотодиоды с неоднородными переходами и лучевые транзисторы.— «ТИИЭР», 1963, т. 51, № 1, с. 261.

326. Электронно-фотонный транзистор из арсенида галлия.— «Радиотехн. и электроника», 1966, т. 11, № 9, с. 1645. Авт.: Л. М. Коган, С. С. Мескин, Д. Н. Паследов и др.

327. Электролюминесцентный S-диод — элемент оптронной пары.— «ФТП», 1971, т. 5, № 3, эс. 576. Авт.: Ж. Н. Алферов, В. И. Корольков, М. Н. Степанова и др.

328. S-diodes based on heterojunctions in the GaAs — AlAs system.— In: Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1971, v. 2, p. 183. Aut.: Zn. I. Alferov, V. I. Korol'kov, V. G. Nikitin et al.

329. Твердотельный преобразователь инфракрасного излучения.— «ФТП», 1971, т. 5, № 8, с. 1503. Авт.: Ж. Н. Алферов, В. И. Корольков, Д. Н. Третьяков и др.

330. $p-n-p-n$ -структуры на основе GaAs и твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.— «ФТП», 1970, т. 4, № 3, с. 578, Авт.: Ж. Н. Алферов, В. М. Андреев, Д. Н. Третьяков и др.

331. Zinc-tellurium compensated (gallium, aluminium) arsenide diodes with negative resistance.— «Japan J. Appl. Phys.», 1970, v. 9, № 8, p. 1015. Aut.: Y. Arai, M. Sakuta, K. Sakai et al.

332. Рекомбинационное излучение в четырехслойных структурах на основе гетеропереходов GaAs — AlAs.— «ФТП», 1972, т. 6,

№ 4, с. 739. Авт.: Ж. Н. Алферов, В. М. Андреев, В. И. Корольков и др.

333. **Volume** excitation of an ultrathin single-mode CdSe laser.— «Appl. Phys. Letters», 1966, v. 9, № 7, p. 268. Авт.: G. E. Stillman, M. D., Sirkis, J. A. Rossi et al.

334. **Spectral** behavior carrier lifetime and pulsed and cw laser operation (77 °K) of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$.— «Appl. Phys. Letters», 1971, v. 18, № 4, p. 160. Авт.: R. D. Burnham, N. Jr. Holonyak, D. L. Keune et al.

335. **Holonyak** N. Jr. Preparation and properties of $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ p—n junction lasers.— «Trans. Met. Soc. AIME», 1964, v. 230, № 2, p. 276.

336. **Gallium** arsenide — phosphide: crystal, diffusion and laser properties.— «Sol.-St. Electron.», 1966, v. 9, № 8, p. 735. Авт.: N. Holonyak Jr., C. J. Nuese, G. E. Stillman et al.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *

Обзорные работы

Kressel H., Nelson H. Properties and application of III—V compound films deposited by liquid phase epitaxy.—«Physics of Thin Films», Academic Press, New York and London, 1973, v. 7, p. 115.

Dawson L. R. Liquid phase epitaxy.—«Progress in Solid State Chemistry», 1972, v. 7, p. 117.

Грачев В. М., Сабанова Л. Д. Методы и аппаратура жидкостной эпитаксии. Цветметинформация, Москва, 1974.

К главе I

Panish M., Hegems M. Phase equilibria in ternary III—V systems.—«Progress in Solid State Chemistry», 1972, v. 7, p. 39.

Burrill K. A model for crystal growth rates under surface diffusion control in impure solution.—«J. Cryst. Growth», 1972, v. 12, № 3, p. 239.

Robertson D., Pound G. Numerical simulation of heterogenous nucleation and growth.—«J. Cryst. Growth», 1973, v. 19, № 4, p. 269.

Chez R. An exact calculation of crystal growth rates under conditions of constant cooling rate.—«J. Cryst. Growth», 1973, v. 19, № 3, p. 153.

Rode D. Isothermal diffusion theory of LPE: GaAs, GaP, bubble garnet.—«J. Cryst. Growth», 1973, v. 20, № 1, p. 13.

* Настоящий список содержит работы, появившиеся после сдачи рукописи в издательство.

Kordos P. Epitaxial efficiency coefficient for growth from the liquid phase. — «J. Cryst. Growth», 1973, v. 20, № 4, p. 307.

Chez R., Lew T. Interface kinetics and crystal growth under conditions of constant cooling rate. I. Constant diffusion coefficient. — «J. Cryst. Growth», 1973, v. 20, № 4, p. 273.

Lewis B. The growth of crystals at low supersaturation. I. Theory; II. Comparison with experiment. — «J. Cryst. Growth», 1974, v. 21, № 1, p. 29.

Laugier A. Propriétés thermodynamique du system In — Al — P. Application à l'élaboration d'alliages semiconducteurs $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$. — «C. R. Acad. Sci.», Sér. C., 1971, v. 273, № 5, p. 404.

Stringfellow G. Calculation of ternary phase diagrams of III — V systems. — «J. Phys. Chem. Solids», 1972, v. 33, № 3, p. 665.

Заградова М. И., Акперов М. М. Фазовые равновесия в тройной системе In — Ge — Te. — «Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер.», 1973, т. 9, № 7, с. 1138.

Ilegems M., Panish M. Phase diagram of the system Al — Ga — P. — «J. Cryst. Growth», 1973, v. 20, № 2, p. 77.

Laugier A. Thermodynamics and phase diagram calculation in II — VI and IV — VI ternary systems using an associated solution model. — «Rev. phys. appliquée», 1973, v. 8, № 3, p. 259.

Huber D. Thermodynamics of III — V solutions with n components. — «J. Phys. Chem. Solids», 1973, v. 34, № 12, p. 1859.

Panish M., Ilegems M. Phase equilibria in quaternary systems. — Application to AlGaAsP. — «J. Phys. Chem. Solids», 1974, v. 35, № 3, p. 409.

Рустамов П. Г., Меликова З. Д. Исследование тройной системы In — Se — Te. — «Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. матер.», 1974, т. 10, № 2, с. 245.

Sealy B., Crocher A. The P — T — X phase diagram of PbTe and PbSe. — «J. Mater. Sci.», 1973, v. 8, № 12, p. 1737.

Laugier A., Cadoz A. Ternary phase diagram in liquid state epitaxy of Pb — Sn — Te and Pb — Sn — Se. — «P. Cryst. Growth», 1974, v. 21, № 2, p. 235.

К главе 2

Minden H. A comparison of liquid phase epitaxy and chemical vapor epitaxy of III — V compound semiconductors. — «Solid-State Technol.», 1973, v. 16, № 1, p. 31.

Van Oirschot, Nijman W. Improved boat for multiple bin liquid phase epitaxy. — «J. Cryst. Growth», 1973, v. 20, № 4, p. 301.

High capacity liquid phase epitaxy apparatus utilizing thin melts. — «Solid — State Electron.», 1973, v. 16, № 11, p. 1289. Aut. O. Lorimor et al.

Lien S., Bestel J. Liquid-phase epitaxy growth of gallium phosphide by a centrifugal tipping technique.—«J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, № 11, p. 1571.

A new rotating-boat technique for liquid phase epitaxial growth of gallium arsenide.—«J. Cryst. Growth», 1973, v. 18, № 3, p. 212. Aut.: H. Ravi et al.

Hasegawa P. Origin of the high resistance region at the epitaxial GaAs layer-substrate interface.—«J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, № 7, p. 930.

Otsubo M., Segawa K., Miki H. The influence of oxygen on the properties of GaAs grown by liquid phase epitaxy.—«Japan J. Appl. Phys.», 1973, v. 12, № 6, p. 797.

Shallow acceptor luminescence in GaAs grown by liquid phase epitaxy.—«Solid State Commun.», 1972, v. 10, № 12, p. 1141. Aut.: W. Brantley et al.

Получение тонких пленок GaAs из раствора, находящегося в зазоре между подложками.—«Изв. АН СССР». Сер. Неорган. матер.», 1973, т. 9, № 6, с. 887. Авт.: Ю. Б. Болховитянов и др.

Кулиш У. М. Расчет скорости роста слоев полупроводников, получаемых эпитаксией из жидких металлических растворов (системы In—Ge, Ga—GaAs).—«Изв. вузов. Сер. Физика», 1971, № 12, с. 142.

Кулиш У. М. Зависимость скорости роста и параметров пленок GaAs и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от ориентации подложек в интервале (110)—(100) (жидкостная эпитаксия).—«Изв. вузов. Сер. Физика», 1973, № 6, с. 101—123.

Болховитянов Ю. Б., Болховитянова Р. И. Кинетика роста пленок GaAs, полученных эпитаксией из раствора в Sn.—«Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы», 1972, т. 8, № 6, с. 1039.

Leonhardt A., Kühn G. Die Löslichkeiten von GaP und GaAs in Sn und Bi.—«Kristall und Technik», 1974, B. 9, № 1, S. 77.

Panish M. The Ga—As—Ge—Sn: 800 °C liquidus isotherm and electrical properties of Ge—Sn—doped GaAs.—«J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 6, p. 2676.

Minority carrier diffusion length and recombination lifetime in GaAs:Ge prepared by liquid-phase epitaxy.—«J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 2, p. 827. Aut.: M. Ettenberg et al.

Ge-doped p-type epitaxial GaAs for microwave device application.—«Appl. Phys. Letters», 1973, v. 22, № 10, p. 525. Aut.: F. Rosztochy et al.

Kressel H., Ettenberg M. Electroluminescence and photoluminescence of GaAs:Ge prepared by liquid phase epitaxy.—«Appl. Phys. Letters», 1973, v. 23, № 9, p. 511.

Variation of minority-carrier diffusion length with carrier concentration in GaAs liquid-phase epitaxial layers.—«J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 3, p. 1281. Aut.: H. C. Casey.

Panish M. The system Ga — As — Sn: Incorporation of Sn into GaAs.— «J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 6, p. 2659.

Moon R., Kinoshita J. Comparison of theory and experiment for LPE layer thickness of GaAs and GaAs alloys.— «J. Cryst. Growth», 1974, v. 21, № 1, p. 149.

Зависимость морфологии пленок GaAs от условий жидкостной эпитаксии.— «Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер.», 1973, т. 9, № 8, с. 1321. Авт.: Ю. Б. Бокховитянов и др.

Tietze H., Butter E. Zum Wachstum von Al^{III} — B^V — Verbindungen aus nichtstochiometrischen Schmelzen (III). Untersuchungen zur Flächenmorphologie homoepitaktischer GaAs-Schichten.— «Kristall und Technik», 1973, B. 8, № 11, S. 1303.

Grossly I., Small M. Some observations of the surface morphologies of GaAs layers grown by liquid phase epitaxy.— «J. Cryst. Growth», 1973, v. 19, № 3, p. 160.

Queisser H. J. Propagation of dislocations during epitaxy.— «J. Cryst. Growth», 1973, v. 17, № 2, p. 169.

Greene P. D., Davies I. G. A. Lead as a solvent for gallium arsenide.— «J. Less-Common Metals», 1974, v. 34, № 2, p. 267.

Kowalchik M. Coprecipitation of Ga_2O_3 in the liquid-phase epitaxial growth of GaP.— «J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, № 6, p. 756.

GaP liquid phase epitaxial growth using a vertical furnace system.— «Japan J. Appl. Phys.», 1973, v. 12, № 5, p. 631. Aut.: K. Akita et al.

Rozgonyi G., Iizuka T. Etch pit studies of GaP liquid phase epitaxial layers.— «J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, № 5, p. 673.

Saul R. H., Roccasecca D. D. Surface morphology of liquid phase epitaxial layers.— «J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 5, p. 1983.

Saul R. H., Roccasecca D. D. Vapor-doped multislice LPE for efficient GaP green LED's.— «J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, № 8, p. 1128.

Bergh A., Saul R., Paola C. Growth of GaP layers from thin aliquot melts: liquid phase epitaxy as a commercial process.— «J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, № 11, p. 1558.

Rado W., Crawley R. Growth of p-type gallium antimonide single crystals by a temperature-gradient transport technique.— «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, № 3, p. 1316.

Brown K. E. Criteria for tipping during the liquid phase epitaxial growth of indium phosphide.— «J. Cryst. Growth», 1973, v. 20, № 2, p. 161.

Astles M. G., Smith F. G. H., Williams E. W. Indium Phosphide. II Liquid epitaxial growth.— «J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, № 12, p. 1750.

Dalal V., Hicinbothem W., Kressel H. Carrier lifetimes in epitaxial InAs.— «Appl. Phys. Letters», 1974, v. 24, № 4, p. 184.

Aspect metallurgique d'épitaxie en phase liquide d'InSb sur CdTe.—*J. Cryst. Growth*, 1973, v. 19, № 4, p. 310. Aut.: M. Gavant et al.

Найдич Ю. В., Перевертайло В. М. Исследование смачиваемости олово-германиевыми расплавами поверхности германия в связи с протеканием процесса растворения твердой фазы в жидкой.—*ЖФХ*, 1971, т. 45, № 7, с. 1806.

Kim H. J. Selective liquid phase epitaxy of Si.—*J. Electrochem. Soc.*, 1972, v. 119, № 10, p. 1394.

Растворимость полупроводниковых соединений $Al^{III}V^{VI}$, $Al^{IV}V^{VI}$ и $Al^{IV}V^{VI}$ в расплавах галогенидов.—*Ж. неорганич. химии*, 1972, т. 17, № 3, с. 846. Авт.: Ю. М. Родионов и др.

Блинников Г. А., Калюжная Г. А. Исследование условий кристаллизации CdS методом жидкостной эпитаксии.—*Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. мат.*, 1972, т. 8, № 4, с. 641.

Квазибинарная система CdSb—Sn.—*Укр. хим. ж.*, 1973, т. 39, № 7, с. 689. Авт.: Д. П. Белоцкий и др.

Бертоти И. Эпитаксиальный рост $ZnSnAs_2$ и $ZnSnP_2$.—В кн.: Труды IV Всесоюзного Совещания по росту кристаллов. Ч. I, АН АрмССР, Ереван, 1972, с. 55.

Mughal S., Ray B. Growth of $ZnSiP_2$ from tin solution and temperature composition diagram of $ZnSiP_2$: Sn system.—*J. Mater. Sci.*, 1973, v. 8, № 11, p. 1523.

Liquid phase epitaxy of $Ga_{1-x}Al_xAs$.—*J. Cryst. Growth*, 1972, v. 13/14, № 1, p. 663. Aut.: E. André et al.

The composition of $Ga_{1-x}Al_xAs$ grown from Ga-rich solutions as a function of growth temperature and solution composition.—*J. Electrochem. Soc.*, 1972, v. 119, № 5, p. 652. Aut.: W. Rado et al.

Thermodynamic analysis of the III—V alloy semiconductor phase diagrams. III. The solidus boundary in the $Ga_{1-x}Al_xAs$ pseudobinary system.—*J. Electrochem. Soc.*, 1972, v. 119, № 6, p. 765. Aut.: L. Foster et al.

Rado W., Crawley R. Silicon in LPE-grown $Ga_{1-x}Al_xAs$: effect of the arsenic solution concentration.—*J. Appl. Phys.*, 1972, v. 43, № 11, p. 4816.

Rado W., Crawley R. The variation of the solid composition, during the LPE growth of $Ga_{1-x}Al_xAs$.—*J. Electrochem. Soc.*, 1972, v. 119, № 12, p. 1779.

Panish M. B. Phase equilibria in the system Al—Ga—As—Sn and electrical properties of Sn-doped liquid phase epitaxial $Al_xGa_{1-x}As$.—*J. Appl. Phys.*, 1973, v. 44, № 6, p. 2667.

Выращивание однородных эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ из жидкой фазы.—*Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы*, 1973, вып. 8 (80), с. 3. Авт.: Н. Д. Буланникова и др.

Rozgonyi G., Panish M. Stress compensation in $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}P_y$ LPE layers on GaAs substrates.— «Appl. Phys. Letters», 1973, v. 23, № 10, p. 533.

Kawakami T., Sugiyama K. Selective liquid phase epitaxy of $Al_xGa_{1-x}As$.— «Japan J. Appl. Phys.», 1973, v. 11, № 12, p. 1808.

Болховитянов Ю. Б., Зембатов Х. Б. Выращивание твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ на подложках фосфида галлия методом жидкостной эпитаксии.— «Изв. вузов. Сер. Физика», 1974, № 3, с. 146.

Исследование кристаллического совершенства гетероструктур в системе твердых растворов $AlAs-GaAs$ и его влияния на характеристики инжекционных лазеров.— «ЖТФ», 1974, т. 44, № 7, с. 1503. Авт.: Л. В. Дружинина и др.

Ge-doped $In_xGa_{1-x}As$ p-n junctions.— «Solid-State Electron.», 1973, v. 16, № 7, p. 763. Aut.: L. Kurihara et al.

Структурное совершенство эпитаксиальных пленок $In_xGa_{1-x}As$.— «Изв. вузов. Сер. физика», 1974, № 2, с. 62. Авт. Ф. И. Леднева и др.

Gratton F., Wooley J. Phase diagram and lattice parameter data for the $GaAs_ySb_{1-x}$ system.— «J. Electron. Mater.», 1973, v. 2, № 3, p. 455.

О фазовой диаграмме квазибинарной системы антимонида и арсенида галлия.— «Докл. АН СССР», 1973, т. 17, № 8, с. 699. Авт.: Э. Е. Сирота и др.

Stringfellow G., Lindquist P., Burmeister R. Liquid phase epitaxial growth of $In_{1-x}Ga_xP$.— «J. Electron. Mater.», 1972, v. 1, № 4, p. 437.

Liquid phase epitaxial growth of $In_{1-x}Ga_xP$.— «Japan J. Appl. Phys.», 1973, v. 12, № 2, p. 306. Aut.: S. Isozumi et al.

Crystal and luminescence properties of constant-temperature liquid-phase-epitaxial $In_{1-x}Ga_xP$ ($x \approx 0,7$) grown on (100) $GaAs_{1-x}P_x$ ($x \approx 0,4$).— «J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 11, p. 5035. Aut.: H. Macksey et al.

Эпитаксиальное наращивание слоев $Al_xGa_{1-x}Sb$.— «Изв. вузов. Сер. Физика», 1973, № 9, с. 146. Авт.: Т. С. Гончарова и др.

Épitaxie en phase liquide de $Ga_{1-x}Al_xSb$.— «C. R. Acad. Sci.», Sér. B. 1974, v. 278, № 1, p. 15. Aut.: Nguyen Van Mau et al.

Photoemission from cesium-oxide-activated $InGaAsP$.— «Appl. Phys. Letters», 1973, v. 22, № 6, p. 270. Aut.: L. James et al.

Moon R., Antypas G. Surface irregularities due to spiral growth in LPE layers of $AlGaAs$ and $InGaAsP$.— «J. Cryst. Growth», 1973, v. 19, № 2, p. 109.

Antypas G., Moon R. Growth and characterization of $InP-InGaAsP$ lattice-matched heterojunctions.— «J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, № 11, p. 1574.

Sonomura H., Uragaki T., Miyauchi T. Synthesis and some properties of solid solutions in the GaP—ZnS and GaP—ZnSe pseudobinary systems.—«Japan J. Appl. Phys.», 1973, v. 12, № 7, p. 968.

Logan R., Thurmond C. Heteroepitaxial thermal gradient solution growth of GaN.—«J. Electrochem. Soc.», 1972, v. 119, № 12, p. 1727.

К главе 3

Электролюминесценция диодов на основе GaP:N при высоких уровнях возбуждения.—«ФТП», 1973, т. 7, № 3, с. 621. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Фотолюминесценция эпитаксиальных слоев твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ в диапазоне составов $0,3 < x < 1$. «ФТП», 1973, т. 7, № 3, с. 624. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Диодные источники красного света из варизонных $Ga_{1-x}Al_xAs:Si$ p-n структур.—«ФТП», 1972, т. 6, № 5, с. 921. Авт.: Б. В. Царенков и др.

Люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев твердых растворов $Al_xGa_{1-x}P$ при $0 < x < 0,85$. — «ФТП», 1973, т. 7, № 11, с. 2175. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Green GaP light emitting diodes with negative resistance.—«Japan J. Appl. Phys.», 1973, v. 12, № 4, p. 620. Авт.: V. Arai, et al.

Bachrach R., Dixon R., Lorimor O. Hemispherical GaP:N green electroluminescent diodes.—«Solid-State Electron.», 1973, v. 16, № 9, p. 1037.

Электролюминесценция эпитаксиальных p—n структур на основе твердых растворов $In_{1-x}Ga_xP$.—«ФТП», 1973, т. 7, № 2, с. 415. Авт.: И. Исмаилов и др.

Kravitz L. Monolithic LED array by selective liquid-phase epitaxy in GaP.—«Proc. IEEE», 1973, v. 61, № 7, p. 891.

Люминесцентные свойства эпитаксиальных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ при $0,45 < x < 0,5$. — «ФТП», 1973, т. 7, № 12, с. 2305. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Electron-beam microprobe analysis of epitaxial $Ga_xIn_{1-x}P$ solid solutions.—«Kristall und Technik», 1973, v. 8, № 9, p. 1029. Авт.: Zh. I. Alferov et al.

Электролюминесценция p-n переходов в твердых растворах $Ga_{0,5}In_{0,5}P$ — «ФТП», 1974, т. 8, № 1, с. 208. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Излучательная рекомбинация в эпитаксиальном компенсированном арсениде галлия.—«ФТП», 1972, т. 6, № 10, с. 2015. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Электролюминесцентные свойства эпитаксиальных переходов с преднамеренно компенсированными p- и n-областями.—«ФТП», 1972, т. 6, № 10, с. 2027. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Indium phosphide. I. A photoluminescence material study.—«J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, № 12, p. 1741. Aut.: E. W. Williams et al.

Indium phosphide. III. Double epitaxy light emitting diodes with 1,5% efficiency at 300 °K.—«J. Electrochem. Soc.», 1973, v. 120, № 12, p. 1757. Aut.: E. W. Williams et al.

К главе 4

Womac J., Rediker R. The graded-gap $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ —GaAs heterojunction.—«J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, № 10, p. 4129.

ZnTe—InAs heterojunctions prepared by liquid-phase epitaxy.—«Japan J. Appl. Phys.», 1972, v. 11, № 7, p. 1024. Aut.: T. Tamura et al.

Moriizumi T., Takahashi K. Lattice match in the heteroepitaxy of III—V compound alloys.—«J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, № 11, p. 4606.

Matare H. Interface growth conditions and junction formation for $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ —GaAs high efficiency LED's.—«Solid-State Technol.», 1972, v. 15, № 12, p. 41.

Howarth D., Feucht D. Barrier determination on Ge— $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ —GaAs— $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ p—n heterojunctions.—«Appl. Phys. Letters», 1973, v. 23, № 7, p. 365.

Об одной возможности оценки влияния границы раздела в гетеропереходах на основе твердых растворов.—«ФТП», 1973, т. 7, № 7, с. 1423. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Kressel H., Lockwood H., Butier J. Measurements of refractive index step and of carrier confinement at $(\text{AlGa})\text{As}$ —GaAs heterojunctions.—«J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 9, p. 4095.

Reinhart F., Logan R. Interface stress of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ —GaAs layer structures.—«J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 7, p. 3171.

Рогулин В. Ю., Филлер А. С., Шленский А. А. Диффузионная длина неосновных носителей в твердых растворах $\text{pAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, легированных германием.—«ФТП», 1973, т. 7, № 9, с. 1828.

Kawakami T., Sugiyama K. Electron diffusion lengths in Ge-doped GaAlAs.—«Japan J. Appl. Phys.», 1973, v. 12, № 1, p. 151.

Preparation of ZnSe—ZnTe heterojunctions by liquid-phase epitaxial growth.—«Japan. J. Appl. Phys.», 1973, v. 12, № 12, p. 1841. Aut.: S. Fujita et al.

К главе 5

Woodall J., Hovel H. High-efficiency $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ —GaAs solar cells.—«Appl. Phys. Letters», 1972, v. 21, № 8, p. 379.

Исследование фотоэлектрических характеристик высокоэффективных солнечных преобразователей в системе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ —GaAs.—«ФТП», 1973, т. 7, № 12, с. 2289. Авт.: В. М. Андреев и др.

Селективные фотоэлементы из варизонных $Ga_{1-x}Al_xAs:Si$ р-п структур.— «ФТП», 1973, т. 7, № 7, с. 1426. Авт. Б. В. Царенков и др.

Рогоулин В. Ю., Шленский А. А. Особенности фотолюминесценции эпитаксиальных слоев $p-Al_xGa_{1-x}As$, легированных теллуром.— «ФТП», 1973, т. 7, № 5, с. 988.

Burrus C. A. Radiance of small-area high-current-density electroluminescent diodes.— «Proc. IEEE», 1972, v. 60, № 2, p. 231.

Berg A., Dean P. Light-emitting diodes.— «Proc. IEEE», 1972, v. 60, № 2, p. 156.

Rado W. G., Johnson W. J., Crawley R. L. Effect of aluminium on the amphoteric behavior of silicon in $Ga_{1-x}Al_xAs$.— «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, № 6, p. 2763.

Электролюминесцентные S-диоды из варизонных $Ga_{1-x}Al_xAs$.— р-Si-п-структур.— «ФТП», 1973, т. 7, № 7, с. 1411. Авт.: Б. В. Царенков и др.

Shih K., Blum J. $Al_xGa_{1-x}As$ grown-diffused electroluminescent planar monolithic diodes.— «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, № 7, p. 3094.

$Ga_{1-x}Al_xAs$ LED structures grown on GaP substrates.— «Appl. Phys. Lett.», 1972, v. 20, № 10, p. 375. Авт.: J. M. Woodall et al.

Высокоэффективные светодиоды в красной области спектра на основе гетеропереходов в системе $AlAs-GaAs$.— «ФТП», 1972, т. 6, № 11, с. 2289. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Кинетика электролюминесценции светодиодов на основе гетеропереходов в $Al_xGa_{1-x}As-GaAs$.— «ФТП», 1973, т. 7, № 8, с. 1493. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Светодиоды на основе гетеропереходов в системе $GaAs-AlAs$.— «ЖТФ», 1973, т. 43, № 11, с. 2413. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Lee Tien-Pei, Burrus C. A., Miller B. I. A stripe-geometry double-heterostructure 'amplified-spontaneous-emission (super-luminescent) diode.— «IEEE J. Quant. Electron.», 1973, v. QE-9, № 8, p. 820.

Кинетика электролюминесценции гетеропереходов $pAl_xGa_{1-x}As(Ge)-nAl_xGa_{1-x}As(Te)$.— «ФТП», 1974, т. 8, № 1, с. 168. Авт.: Д. З. Гарбузов и др.

Doerbeck F., Blacknall D., Carroll R. $GaAs-Ga_xAl_{1-x}As$ heterostructure lasers with amphoterically silicon-doped active region.— «J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 1, p. 529.

Paoli T., Hakki B., Miller B. Zero-order transverse mode operation of $GaAs$ double-heterostructure lasers with thick waveguides.— «J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 3, p. 1276.

Continuous operation of $GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs$ double-heterostructures lasers with 30°C half-lives exceeding 1000 h.— «Appl. Phys. Letters», 1973, v. 23, № 4, p. 181. Авт.: R. Hartman et al.

Johnston W., Miller B. Degradation characteristics of CW

optically pumped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructure lasers.— «Appl. Phys. Letters», 1973, v. 23, № 4, p. 192.

Kirkby P. A., Thompson G. H. B. High peak power from (GaAl)As — GaAs double — heterostructure injection lasers.— «Appl. Phys. Letters», 1973, v. 22, № 12, p. 628.

Reduction of threshold current density in GaAs — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructure lasers by separate optical and carrier confinement.— «Appl. Phys. Letters», 1973, v. 22, № 11, p. 590. Aut.: M. Panish et al.

Thompson G. H. B., Kirkby P. A. Low threshold-current density in 5-layer-heterostructure (GaAl)As — GaAs localised-gain-region injection lasers.— «Electron. Letters», 1973, v. 9, № 13, p. 295.

Paoli T. L., Hakki B. W. C. W. degradation at 300 °K of GaAs double-heterostructure junction lasers.— «J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 9, p. 4108.

Kressel H., Hawrylo F. Z. Red-light-emitting $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterojunction lasers diodes.— «J. Appl. Phys.», 1973 v. 44., № 9, p. 4242.

Reproducible liquid-phase-epitaxial growth of double heterostructure GaAs — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ laser diodes.— «J. Appl. Phys.», 1972, v. 43, № 6, p. 2817. Aut.: B. Miller et al.

Пространственное распределение излучения гетеролазера.— «ФТП», 1972, т. 6, № 9, с. 1739. Авт.: В. М. Андреев и др.

Исследование электролюминесценции р-п-р-п структур на основе гетеропереходов GaAs — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.— «ФТП», 1972, т. 6, № 7, с. 1300. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Dumke W. P., Woodall J. M., Rideout V. L. GaAs — GaAlAs heterojunction transistor for high frequency operation.— «Solid State Electron.», 1972, v. 15, № 12, p. 1339.

Schade H., Nelson H., Kressel H. Novel GaAs — (AlGa)As cold-cathode structure and factors affecting extended operation.— «Appl. Phys. Letters», 1972, v. 20, № 10, p. 385.

Фототранзистор на основе гетеропереходов в системе GaAs — AlAs.— «ФТП», 1973, т. 7, № 6, с. 1159. Авт. Ж. И. Алферов и др.
LPE GaAs/(GaAl)As/GaAs transmission photocathodes and a simplified formula for transmission quantum yield.— «J. Appl. Phys.», 1973, v. 44, № 12, p. 5619. Aut.: Y. Z. Liu et al.

Исследование переходных процессов в электролюминесцентных р-п-р-п структурах.— «ФТП», 1973, т. 7, № 5, с. 914. Авт.: Ж. И. Алферов и др.

Three-dimensional light guides in single-crystal GaAs — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.— «Appl. Phys. Letters», 1973, v. 22, № 10, p. 511. Aut.: J. Tracy et al.

Investigation of multiple layer heterojunction structures by means of an electron-beam microprobe-analyzer.— «Kristall und Technik», 1973, v. 8, № 9, p. 1037. Aut.: Zh. I. Alferov et al.

УКАЗАТЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ

Бинарные соединения:

Алюминия антимонид 103

— арсенид 103

— — растворимость в алюминии 104

— нитрид 103

Галлия антимонид 76

— — жидкостная эпитаксия 96—98

— арсенид 76

— — диоды Ганна 158—161

— — — с S-образной характеристикой 158

— — жидкостная эпитаксия 96—98

— — инжекционные лазеры 179—185

— — люминесцентные свойства 164—167

— — туннельные диоды 155

— — электролюминесцентные диоды 161—164, 169—172, 287

— нитрид 76

— фосфид 76

— — жидкостная эпитаксия 89—96

— — светодиоды 173—174, 287

— — — красного излучения 174—177

— — — зеленого излучения 177—179

Германий 105

— жидкостная эпитаксия 106—109

— туннельные диоды 155

— фазовые равновесия в системах германий — металл 40

Индия антимонид 98

— — жидкостная эпитаксия 101—102

— — инжекционные лазеры 184

— арсенид 98

— — жидкостная эпитаксия 98—99

— — инжекционные лазеры 184

— нитрид 98

— фосфид 98

— — жидкостная эпитаксия 99—100

— — инжекционные лазеры 184

Кремний 105

— жидкостная эпитаксия 109—113

— фазовые равновесия в системах кремний — металл 40

Олова теллурид 114

— — жидкостная эпитаксия 116

Свинца теллурид 114

— — жидкостная эпитаксия 116

Соединения $A^{II}B^{VI}$ 113

- — жидкостная эпитаксия 113—116

Твердые растворы:

GaAs—AlAs 119

- жидкостная эпитаксия 119—127
- инжекционные лазеры 184
- люминесцентные свойства 239—240
- — — зависимость от состава 245—247
- получение p — n -переходов 247—248
- расчет фазовых равновесий 41—42, 59, 61—62
- фотолюминесценция n -типа 240—242
- — p -типа 242—245
- электролюминесценция p — n -структур 248—253

GaAs—GaP 119

- жидкостная эпитаксия 127—131
- инжекционные лазеры 184
- расчет фазовых равновесий 43, 63

GaAs—InAs 131

- жидкостная эпитаксия 131—133
- расчет фазовых равновесий 41

GaAs—GaSb 133

- жидкостная эпитаксия 133—135
- расчет фазовых равновесий 43

GaP—AlP 119

- жидкостная эпитаксия 135—136
- расчет фазовых равновесий 42

GaP—InP 136

- жидкостная эпитаксия 136—141
- инжекционные лазеры 184
- расчет фазовых равновесий 41

InP—InAs 119

- жидкостная эпитаксия 141—142
- расчет фазовых равновесий 43

GaSb—InSb 142

- жидкостная эпитаксия 142—143
- расчет фазовых равновесий 40

InAs—InSb 143

- жидкостная эпитаксия 143—144
- расчет фазовых равновесий 42

AlSb—GaSb 145

AlP—InP 145

Si—Ge 112

- жидкостная эпитаксия 113
- расчет фазовых равновесий 40

Соединений $A^{III}B^V$ 145—146

— $A^{II}B^{VI}$ 148—149

— $A^{III}B^V$ — $A^{II}B^{VI}$ 146—148

Гетеропереходы:

GaAs—Ge 196

- диоды на изотипных гетеропереходах 228
- получение и свойства 197—198
- транзисторы 275
- фотоэлектрические приборы 230
- фотоэлементы 235

GaAs—Si 196

- получение и свойства 198—199

GaAs-InAs 196

— получение и свойства 200—201

— туннельные диоды 229—230

GaP-GaAs 199

— получение и свойства 199—200

— фотоэлектрические приборы 230

GaAs-AlAs 196

— высоковольтные диоды 222—228

— гетеролазеры 256—275

— диодисторы 282—285

— диоды с S-характеристикой 277—282

— источники спонтанного излучения 237—239, 253—255

— координатно-чувствительные элементы 236—237

— получение и свойства 201—221

— преобразователи солнечной энергии 230—233

— транзисторы 275—276

— фотоэлементы с селективной спектральной чувствительностью 234—235

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ —

$\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 274

— гетеролазеры 274—275

— получение 145—146

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	3
Предисловие	4
Глава 1. Физико-химические основы метода жидкостной эпитаксии	9
1.1. Классификация методов жидкостной эпитаксии	9
1.2. Основные особенности метода жидкостной эпитаксии	14
Фазовое равновесие в системе подложка — расплав — пар	14
Диффузионные процессы в жидкой фазе	16
Влияние подложки и материала растворителя на процесс жидкостной эпитаксии	17
1.3. Расчет фазовых равновесий	19
Качественная характеристика фазовых равновесий	19
Расчет равновесий между жидкой и твердой фазами с использованием в качестве термодинамических констант энтальпии и энтропии плавления	26
Расчет равновесий между жидкой и твердой фазами с использованием констант химического равновесия	31
Расчет парциальных давлений паров в равновесных системах газ — жидкость	34
Уравнения для коэффициентов активности и численные значения констант для некоторых систем	35
1.4. Общая характеристика основных типов фазовых диаграмм и «равновесная» кристаллизация	44
1.5. Особенности неравновесной кристаллизации	64
Глава 2. Применение жидкостной эпитаксии в технологии полупроводниковых материалов	67
2.1. Аппаратурное оформление процесса жидкостной эпитаксии	67
«Открытый» метод	67
«Закрытый» метод	73
2.2. Получение полупроводниковых материалов методом жидкостной эпитаксии	76
Соединения $A^{III}B^V$ на основе галлия	76
Соединения $A^{III}B^V$ на основе индия	98
Соединения $A^{III}B^V$ на основе алюминия	103
Германий и кремний	105
Соединения $A^{III}B^{VI}$	113
Твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^V$	117
Твердые растворы $A^{III}B^V-A^{III}B^{VI}$	146
Твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^{VI}$	148

Глава 3. Полупроводниковые приборы на основе гомо-$p-n$-переходов	150
3.1. Получение $p-n$ -переходов методом жидкостной эпитаксии	150
3.2. Получение омических контактов	152
3.3. Туннельные диоды	153
3.4. Диоды с S-образной вольт-амперной характеристикой	156
3.5. Диоды Ганна	158
3.6. Источники спонтанного излучения	161
Электролюминесцентные диоды на основе GaAs	161
Светодиоды на основе GaP	173
3.7. Инжекционные лазеры	179
Глава 4. Получение и свойства гетеропереходов	186
4.1. Гетеропереходы. Основные представления	186
4.2. Выбор материалов для гетеропереходов	189
Параметры решетки	190
Ширина запрещенной зоны и электронное сродство	193
Оптические константы	194
4.3. Особенности использования метода жидкостной эпитаксии для получения гетеропереходов	195
4.4. Получение и свойства некоторых гетеропереходов	197
4.5. Получение и свойства гетеропереходов в системе AlAs—GaAs	201
Получение и свойства гетеропереходов $n-Al_xGa_{1-x}As-p-GaAs$	206
Получение и свойства гетеропереходов $p-Al_xGa_{1-x}As-n-GaAs$	215
Глава 5. Полупроводниковые приборы с гетеропереходами	222
5.1. Диоды на основе гетеропереходов	222
Высоковольтные диоды	222
Быстродействующие диоды на изотипных гетеропереходах	228
Туннельные гетеродиоды	229
5.2. Фотоэлектрические приборы	230
Преобразователи солнечной энергии	230
Фотоэлементы с селективной спектральной чувствительностью	234
Координатно-чувствительные фотоэлементы	236
5.3. Источники спонтанного излучения	237
Электролюминесцентные структуры с гетеропереходами	237
	327

Люминесцентные свойства твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$	239
Структуры с плавными гетеропереходами	24
Структуры с резкими гетеропереходами	253
5.4. Инжекционные гетеролазеры	256
Принцип действия гетеролазера	256
Гетеролазер $n-Al_xGa_{1-x}As-p-GaAs$	259
Гетеролазер $p-Al_xGa_{1-x}As-n-GaAs$	261
Гетеролазеры $p^+-Al_xGa_{1-x}As-p-GaAs-n-GaAs$	263
Гетеролазеры с двумя гетеропереходами («тройная» структура)	267
5.5. Приборы с несколькими $p-n$-гомо и гетеропереходами	275
Транзисторные структуры с гетеропереходами	275
Диоды с S-образной вольт-амперной характеристикой на основе полунизолирующего GaAs	277
Динисторы	282
Заключение	286
Список литературы	289
Дополнительный список литературы	313
Указатель материалов	323

Вячеслав Михайлович Андреев
Лев Маркович Долгинов
Дмитрий Николаевич Третьяков

ЖИДКОСТНАЯ ЭПИТАКСИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Под редакцией члена-корр. АН СССР
Ж. И. Алферова

Редактор *И. М. Волкова*
Художественный редактор *З. Е. Вендрова*
Обложка художника *В. Е. Карпова*
Технические редакторы: *З. И. Яковлева, Г. А. Мешкова*
Корректор *Л. А. Максимова*

Сдано в набор 30/VII 1974 г. Подписано в печать 18/XI 1974 г. Т-19021
Формат 70×100/32 Бумага типографская № 2
Объем 26,65 усл. п. л. 15,303 уч. изд. л.
Тираж 6 000 экз. Зак. 880 Цена 89 коп.

Издательство «Советское радио», Москва, Главпочтамт, а/я 693

Московская типография № 10 Союзполиграфпрома
при Государственном Комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва М-114, Шлюзовая наб., 10.