

03,13

Выращивание пленок твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ и исследование их структурных и некоторых фотоэлектрических свойств

© А.С. Саидов¹, М.С. Саидов¹, Ш.Н. Усмонов¹, А.Ю. Лейдерман¹,
М.У. Каланов², К.Г. Гаимназаров³, А.Н. Курмантаев⁴

¹ Физико-технический институт им. С.В. Стародубцева АН Узбекистана,
Ташкент, Узбекистан

² Институт ядерной физики АН Узбекистана,
Ташкент, Узбекистан

³ Гулистанский государственный университет,
Гулистан, Узбекистан

⁴ Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави,
Туркистан, Казахстан

E-mail: amin@uzsci.net, sh_usmonov@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 10 февраля 2011 г.)

Выращены монокристаллические пленки твердого раствора замещения $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$) на подложках GaAs методом жидкофазной эпитаксии. Исследованы рентгенограммы, фотолюминесценции и вольт-амперные характеристики полученных структур $n\text{-GaAs-p-(GaAs)}_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$). Получены значения параметров решетки пленки $a_f = 5.6544 \text{ \AA}$ и подложки $a_s = 5.6465 \text{ \AA}$, а также профиль распределения молекул компонентов твердого раствора. В спектре фотолюминесценции пленок $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$) на фоне широкого спектра излучения обнаружен узкий пик с максимумом интенсивности излучения при энергиях фотонов, равных 2.67 eV, обусловленный связями Zn-Se (ZnSe находится в ковалентной связи с тетраэдрической решеткой матрицы GaAs). Показано, что прямая ветвь вольт-амперных характеристик исследованных структур при малых напряжениях (до 0.3 V) описывается экспоненциальной зависимостью $I = I_0 \exp(qV/ckT)$, а при больших ($V > 0.3 \text{ V}$) — степенной зависимостью $I \sim V^\alpha$ со значениями $\alpha = 4$ при $V = 0.4\text{--}0.8 \text{ V}$, $\alpha = 2$ при $V = 0.8\text{--}1.4 \text{ V}$ и $\alpha = 1.5$ при $V > 2 \text{ V}$. Экспериментальные результаты объясняются на основе модели двойной инжекции для $n\text{-p-p}^+$ -структуры при условии существования минимума в распределении концентрации неравновесных носителей.

Работа выполнена в рамках грантов ФА-Ф2-Ф030+Ф096, ФА-А15-Ф074, ФА-Ф2-Ф068 программы фундаментальных исследований ККРНТ РУз.

1. Введение

Современное развитие микро- и оптоэлектроники вызывает интерес к синтезу новых материалов в виде тонкопленочных твердых растворов замещения, в том числе и на основе полупроводниковых соединений A^3B^5 и A^2B^6 . Поскольку ширина запрещенной зоны и постоянная решетки таких соединений меняются в определенных пределах, на их основе можно синтезировать полупроводниковые материалы с широким диапазоном электрических и фотоэлектрических свойств, получить сверхрешетки с квантовыми точками, разработать гетеропереходные структуры. На основе твердых растворов GaInAsSb, AlGaAsSb разработаны эффективные светодиоды [1] и быстродействующие фотодиоды [2], работающие в спектральном диапазоне 1.5–4.8 μm , в котором имеются линии поглощения паров воды, CO_2 , азотсодержащих молекул (N_2O , NO_2 , NH_3), молекул углеводородов и др.; следовательно, они могут быть использованы для экологического и технологического контроля окружающей среды [3].

На основе структур GaAs:Cr/ZnS:Cu,Al разработаны твердотельные преобразователи изображения при воз-

буждении структуры инфракрасным и рентгеновским излучениями с яркостью свечения, соответствующей пороговым значениям для черно-белого (10^{-2} cd/m^2) и цветного (3 cd/m^2) изображений при дозах 0–12 R/s [4]. Такие структуры могут быть использованы для создания детекторов ионизирующего излучения с оптическим считыванием информации. В сверхрешетках ZnTe/CdTe с большим рассогласованием по решеточному параметру (6.4%), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs на буферных слоях ZnTe и CdTe, получены наноструктуры с самоорганизующимися квантовыми точками CdTe [5].

Несмотря на большой успех в исследовании и разработке различных оптоэлектронных приборов на основе полупроводниковых соединений A^3B^5 и A^2B^6 , в настоящее время практическое применение нашли только некоторые из них. Это связано с относительной сложностью их очистки и выращивания совершенных кристаллов, что делает их еще достаточно дорогостоящими по сравнению с элементарными полупроводниковыми материалами — германием и кремнием.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований по выращиванию, струк-

турным и некоторым фотоэлектрическим свойствам твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$. Так как ширина запрещенной зоны твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ в зависимости от x варьируется от $E_{g,\text{GaAs}} = 1.43 \text{ eV}$ до $E_{g,\text{ZnSe}} = 2.67 \text{ eV}$, на их основе могут быть разработаны оптоэлектронные приборы, работающие в ближней инфракрасной и видимой областях спектра излучения.

2. Методика выращивания твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$

2.1. Условия образования непрерывных твердых растворов замещения на основе соединений A^3B^5 и A^2B^6 . Для выяснения основного условия образования непрерывных твердых растворов замещения соединений A^3B^5 и A^2B^6 мы исходим из термодинамического принципа кристаллохимии, заключающегося в том, что в любой физико-химической системе, компонентами которой являются химические элементы, существует химическое взаимодействие между атомами (или ионами) при всех их количественных соотношениях. Молекулярные элементы A^3B^5 и A^2B^6 , не проявляющиеся на традиционных диаграммах состояний в виде соединений, рассматриваются как новые химические соединения, которые в качестве компонентов системы участвуют в образовании твердых растворов.

Изложим вкратце условия образования новых химических соединений и их непрерывных твердых растворов замещения. Из термодинамики известно, что при постоянных температуре T и давлении P равновесные системы характеризуются минимумом термодинамического потенциала

$$G = E + PV - TS = H - TS. \quad (1)$$

Внутренняя энергия системы

$$E = U_0 + \gamma + \varepsilon. \quad (2)$$

В (1) и (2) $H = E + PV$ — энтальпия, V — объем, S — энтропия, U_0 — потенциальная энергия взаимодействия всех частиц кристаллической решетки при $T = 0$, γ — энергия тепловых колебаний атомов кристаллической решетки при данной T , ε — энергия упругих искажений кристаллической решетки за счет растворения чужеродных атомов. Результат взаимодействия атомов разного сорта при их смещении определяется знаком изменения

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}. \quad (3)$$

Так как энтропия всегда положительная величина и возрастает с ростом температуры, при образовании раствора $\Delta G_{\text{mix}} < 0$, если $\varepsilon \rightarrow \min$. Наличие ε ограничивает растворимость; чем больше ε , тем меньше растворимость. В случае алмазоподобных полупроводников, как правило, растворимость других элементов в алмазе SiC, Si, Ge и растворимость элементарных C, Si, Ge, Sn и Pb в соединениях A^3B^5 , A^2B^6 менее одного процента, что

указывает на большое значение ε , обусловленное различием валентностей и атомных радиусов растворителя растворенных элементов. Однако растворение в результате взаимозамещения двухатомных молекул A^4-B^4 , A^3-B^5 , A^2-B^6 и A^1-B^7 при определенных условиях может сопровождаться малыми значениями ε и неограниченной растворимостью. Разумеется, температура разложения (возникновения) A^4-B^4 , A^3-B^5 , A^2-B^6 , A^1-B^7 и других соединений становится решающим фактором для образования твердых растворов этих соединений. Температурный интервал существования молекул новых соединений и A^4-B^4 , A^3-B^5 , A^2-B^6 , A^1-B^7 определяется из условия

$$E_{\text{IV-VI}}, E_{\text{III-V}}, E_{\text{II-VI}}, E_{\text{I-VII}} > \gamma/N, \quad (4)$$

где $E_{\text{IV-VI}}$, $E_{\text{III-V}}$, $E_{\text{II-VI}}$ и $E_{\text{I-VII}}$ — энергия связи между атомами молекул A^4-B^4 , A^3-B^5 , A^2-B^6 и A^1-B^7 соответственно, N — число атомов в твердом растворе. На примере системы Ge-GaAs можно ожидать, что вблизи и выше эвтектической температуры ($\sim 860^\circ\text{C}$) молекулы Ge_2 и GaAs, по-видимому, неустойчивы, и поэтому на диаграмме состояния этой системы отсутствуют области твердых растворов. Эпитаксиальное выращивание слоев $(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_{1-x}$ обычно осуществляется при температурах, при которых молекулы Ge_2 и GaAs устойчивы, и происходит образование твердого раствора соединений Ge_2 и GaAs.

При определенных термодинамических условиях возможность образования твердого раствора замещения молекул новых соединений и A^4-B^4 , A^3-B^5 , A^2-B^6 , A^1-B^7 определяется типом кристаллических решеток образующих раствор компонентов, их зарядовыми состояниями и геометрическими размерами. С учетом этих факторов и возможности замещения двух, трех или четырех ближайших соседних атомов растворителя m соответственно двух-, трех- или четырехатомными молекулами растворимого соединения l в [6,7] предложены условия образования непрерывных твердых растворов замещения в следующем виде:

$$\Delta z = \sum_{i=1} z_i^m - \sum_{i=1} z_i^l = 0, \quad (5)$$

$$\Delta r = \left| \sum_{i=1} r_i^m - \sum_{i=1} r_i^l \right| \leq 0.1 \sum_{i=1} r_i^m, \quad (6)$$

где z_i^m и z_i^l — валентности; r_i^m и r_i^l — ковалентные радиусы атомов растворяющего m и растворимого l химического элемента или элементов, образующих молекулы растворяющего m и растворимого l соединений соответственно, $i = 1, 2, 3, 4$. Условие (5) предусматривает электронейтральность растворяемых химических элементов или соединения в растворяющем полупроводниковом материале, оно выполняется, когда растворяемые элементы изовалентны относительно растворяющего полупроводника. Условие (6) предусматривает

Значения запрещенных зон E_g при комнатной температуре, суммы ковалентных радиусов атомов молекул некоторых соединений A^3B^5 ($r_{III} + r_V$) и A^2B^6 ($r_{II} + r_{VI}$) и величины $\Delta r = |(r_{III} + r_V) - (r_{II} + r_{VI})|$, удовлетворяющие условию (8)

A^3B^5		A^2B^6										
		Соединение	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdS	CdSe	CdTe	β -HgS	HgSe	HgTe
		E_g , eV	3.70	3.68	2.67	2.26	2.42	1.70	1.49	0.15	0.10	0.117
		$r_{II} + r_{VI}$, Å	1.97	2.35	2.45	2.63	2.52	2.62	2.80	2.52	2.62	2.80
Соединение	E_g , eV	$r_{III} + r_V$, Å										
BN	5	1.58	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
AlN	3.8	1.96	0.01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
GaN	3.25	1.96	0.01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
InN	1.97	2.14	0.17	0.21	–	–	–	–	–	–	–	–
BP	5.9	1.98	0.01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
AlP	2.42	2.36	–	0.01	0.09	–	0.16	–	–	0.16	–	–
GaP	2.25	2.36	–	0.01	0.09	–	0.16	–	–	0.16	–	–
InP	1.34	2.54	–	0.19	0.09	0.09	0.02	0.08	–	0.02	0.08	–
BAs	3.00	2.06	0.09	–	–	–	–	–	–	–	–	–
AlAs	2.16	2.44	–	0.09	0.01	0.19	0.08	0.18	–	0.08	0.18	–
GaAs	1.44	2.43	–	0.09	0.01	0.19	0.08	0.18	–	0.08	0.18	–
InAs	0.46	2.62	–	–	0.17	0.01	0.10	0.00	0.18	0.10	0.00	0.18
BSb	2.60	2.24	–	0.11	0.21	–	–	–	–	–	–	–
AlSb	1.60	2.62	–	–	0.17	0.01	0.10	0.00	0.18	0.10	0.00	0.18
GaSb	0.79	2.62	–	–	0.17	0.01	0.10	0.00	0.18	0.10	0.00	0.18
InSb	0.18	2.80	–	–	–	0.17	–	0.18	0.00	–	0.18	0.00

близость геометрических параметров растворяющего m и растворимого l соединений, исключаяющих возникновение значительных искажений кристаллической решетки в твердых растворах. Чем меньше Δr , тем меньше ε ; следовательно, тем больше кристаллическое совершенство твердого раствора замещения и тем больше растворимость l в m . Когда различие суммы ковалентных радиусов атомов молекул образующих раствор компонентов больше 10%, образование непрерывных твердых растворов замещения этих компонентов незначительное.

Случай $i = 1$ выражает условия образования непрерывных твердых растворов замещения атомов химических элементов A, B, \dots растворителя атомами элементов C, D, \dots растворимого элемента или соединения по формуле $A_{1-x}C_x$ или $AB_{1-x}D_x$, например, $Si_{1-x}Ge_x$, $InAs_{1-x}Sb_x$, где $0 \leq x \leq 1$.

Если $i = 2$, то (5) и (6) выражают условия образования непрерывных твердых растворов замещения двух соседних атомов растворителя двухатомной молекулой растворимого полупроводника по

формуле $(AB)_{1-x}(CD)_x$ или $(A_2)_{1-x}(CD)_x$, например $(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ или $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$.

Рассмотрим условия образования непрерывных твердых растворов замещения на основе соединений A^3B^5 и A^2B^6 . Для таких систем условия (5) и (6) имеют следующий вид:

$$\Delta z = (z_{III} + z_V) - (z_{II} + z_{VI}) = 0, \quad (7)$$

$$\Delta r = |(z_{III} + z_V) - (z_{II} + z_{VI})| \leq 0.1(z_{III} + z_V),$$

$$\Delta r = |(z_{III} + z_V) - (z_{II} + z_{VI})| \leq 0.1(z_{II} + z_{VI}), \quad (8)$$

где z_{II}, z_{III}, z_V и z_{VI} — валентности, r_{II}, r_{III}, r_V и r_{VI} — ковалентные радиусы элементов групп II, III, V и VI соответственно.

Исходя из условий (7) и (8) нами была составлена таблица, на основе которой можно судить о перспективности получения того или иного твердого раствора на основе бинарных соединений A^3B^5 и A^2B^6 . В этой таблице представлены некоторые соединения A^3B^5 и A^2B^6 , значения их запрещенных зон, суммы ковалентных

радиусов атомов их элементов, а также величины Δr , удовлетворяющие (8). Как видно из таблицы, в 66 случаях соединения A^3B^5 и A^2B^6 могут образовывать непрерывные твердые растворы замещения. В то же время образование непрерывных твердых растворов замещения нитридов, BP, VAs и BSb с сульфидами, селенидами и теллуридами; AlP и GaP с теллуридами и селенидами, за исключением ZеSe; InSb с сульфидами незначительно. Твердые растворы замещения на основе (AlN, GaN, BP)–ZnO, (AlP, GaP)–ZnS, (AlAs, GaAs)–ZnSe, (InAs, AlSb, GaSb)–ZnTe, (InAs, AlSb, GaSb)–CdSe, InSb–CdTe, (InAs, AlSb, GaSb)–HgSe, InSb–HgTe имеют большие потенциальные возможности, поскольку в этих системах различие суммы ковалентных радиусов атомов молекул компонентов не превышает 0.5%, для них ε принимает минимальное значение.

Отметим, что система GaAs–ZnSe также входит в число перспективных пар, образующих твердые растворы замещения. В работе [8] сообщены некоторые предварительные результаты нашей работы по получению твердых растворов замещения $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ из свинцового раствора-расплава.

2.2. Методика выращивания эпитаксиального слоя твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$. Твердые растворы $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ выращивались на монокристаллических подложках GaAs с ориентацией (100) *p*- и *n*-типа проводимости ($p = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) методом жидкофазной эпитаксии по технологии, описанной в работе [9]. Подложки имели диаметр 20 mm и толщину $\sim 400 \mu\text{m}$. Для выращивания твердого раствора нами был использован кварцевый реактор вертикального типа с горизонтально расположенными подложками. Рост эпитаксиального слоя осуществлялся из малого объема оловянного раствора-расплава, ограниченного двумя подложками в атмосфере очищенного палладием водорода, что дало возможность минимизировать количество расходуемого раствора-расплава. Сначала в реакторе создавали вакуум до остаточного давления 10^{-2} Pa , затем в течение 15 min через реактор пропусклся очищенный водород и после этого начинался процесс нагревания. Когда температура доходила до необходимого значения, система переключалась в автоматический режим. В течение 50–60 min производилась гомогенизация раствора-расплава. Потом подложки на графитовом держателе приводились в контакт с раствором-расплавом и после заполнения зазоров между подложками раствором-расплавом поднимались на 1 cm выше уровня раствора. Для приготовления жидкого раствора-расплава была изучена растворимость GaAs и ZnSe в Sn в интервале температур 720–650°C с помощью учета потери веса образцов арсенида галлия и селенида цинка, помещенных в жидкое олово и выдержанных в нем до насыщения раствора. При этом учитывалось влияние GaAs на растворимость ZnSe. Состав раствора-расплава Sn–GaAs–ZnSe рассчитывался на основе литературных данных [10–12] и результатов

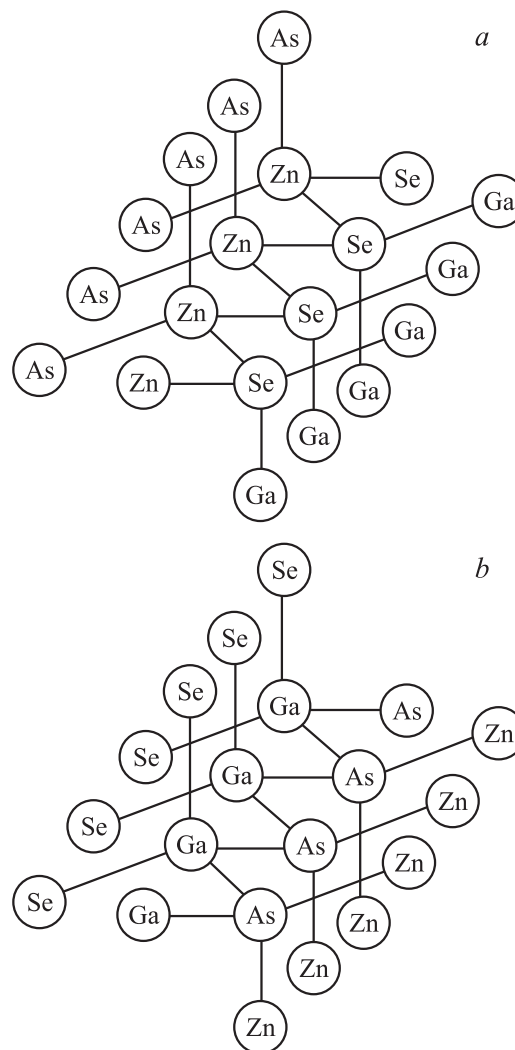


Рис. 1. Тетраэдрические связи твердого раствора замещения $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ в слоях, обогащенных арсенидом галлия (а) (некоторые слои GaAs заменены слоями ZnSe) и селенидом цинка (б) (некоторые слои ZnSe заменены слоями GaAs).

предварительных опытов с учетом растворимости бинарных компонентов. При выбранных температурах Ga–As и Zn–Se находятся в жидком олове в виде молекул, что является важным для выращивания твердого раствора замещения.

Исходя из принципа подобия (подобное растворяется в подобном) можно предположить, что в начальный момент роста эпитаксиального слоя происходит кристаллизация слоев арсенида галлия, поскольку при выбранной температуре эпитаксии раствор является насыщенным по отношению к GaAs. При более низких температурах создаются условия для выращивания твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, так как при этих температурах раствор-расплава на фронте кристаллизации становится пересыщенным арсенидом галлия и селенидом цинка. Образцы выращивались при различных значениях параметров жидкостной эпитаксии.

Варьировалось расстояние между верхними и нижними подложками, начало и окончание температуры кристаллизации и скорость принудительного охлаждения оловянного раствора-расплава. Эпитаксиальные слои с наилучшими параметрами получались при расстоянии между верхними и нижними подложками 1–1.5 мм в температурном интервале от 700–710 до 640–650 °С и интервале скорости охлаждения 0.5–2 К/мин. Выраженные пленки имели дырочный тип проводимости с $p = (3-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В зависимости от параметров технологического процесса толщина выращенных пленок составляла от нескольких до 15 $\mu\text{м}$.

Различие суммы ковалентных радиусов атомов молекул GaAs и ZnSe составляет $\Delta r = 0.4\%$ (см. таблицу), а различие параметров решетки бинарных соединений GaAs и ZnSe $\Delta a < 0.3\%$. Взаимное молекулярное замещение этих компонентов не сильно деформирует кристаллическую решетку, энергия упругих искажений решетки будет минимальной; следовательно, они образуют твердый раствор замещения в виде $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, тетраэдрические связи которого показаны на рис. 1. На рис. 1, а изображены тетраэдрические связи $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ в слое, обогащенном арсенидом галлия, когда некоторые слои в матрице GaAs заменены слоями ZnSe, а на рис. 1, б — в слое, обогащенном селенидом цинка, когда некоторые слои в системе ZnSe заменены слоями GaAs. Близость параметров решетки и плавный переход от арсенид-галлиевой подложки к эпитаксиальному слою $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ предотвращает механическое напряжение, возникающее в переходной области подложка-пленка.

3. Структурные и фотоэлектрические измерения параметров гетероструктур $n\text{-(GaAs)}-p\text{-(GaAs)}_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$)

3.1. Структурные исследования твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$). Структурные исследования со стороны подложки и пленки были выполнены при 300 К на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.15418 \text{ нм}$) по схеме $\theta-2\theta$ в режиме пошагового сканирования. На рис. 2 представлена рентгенограмма подложки из монокристаллического GaAs. Видно, что в дифракционной картине присутствует несколько структурных рефлексов селективного характера с очень большой и еле заметной интенсивностью на немономном уровне фона. Анализ показал, что поверхность подложки соответствует кристаллографической плоскости (100). Об этом свидетельствуют присутствующие на рентгенограмме селективные рефлексы из серии $H00$ (где $H = 1, 2, 3, \dots$) и интенсивные линии $(200)_{\text{GaAs}}$ с $d/n = 0.2822$ и $(400)_{\text{GaAs}}$ с $d/n = 0.1412 \text{ нм}$. Их β -составляющие видны при углах рассеяния $2\theta = 28.5$ и 58.4° соответственно. Малая

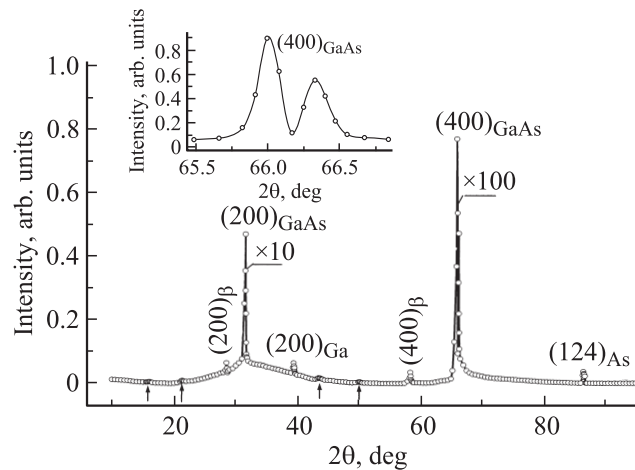


Рис. 2. Рентгенограмма подложки — GaAs.

ширина ($\text{FWHM} = 0.0019 \text{ рад}$), максимальная интенсивность ($4 \cdot 10^5 \text{ imp/s}$) и хорошее расщепление $(400)_{\text{GaAs}}$ рефлекса по α_1 - и α_2 -излучениями с соотношениями интенсивностей компонентов, близкими к расчетному, $I(\alpha_1) = 2I(\alpha_2)$ (рис. 2, вставка), свидетельствуют о совершенстве структуры кристаллической решетки подложки. Кроме того, в средних и дальних углах рассеяния над уровнем фона выделяются структурные отражения со слабой интенсивностью. Из них рефлекс $(200)_{\text{Ga}}$ с $d/n = 0.2262 \text{ нм}$ ($2\theta = 39.6^\circ$) обусловлен наночастицами галлия с характерным размером $L_{\text{Ga}} = 175 \text{ нм}$, а второй $(124)_{\text{As}}$ с $d/n = 0.1121 \text{ нм}$ ($2\theta = 86.7^\circ$) вызван наночастицами мышьяка с размерами $L_{\text{As}} = 230 \text{ нм}$. Уровень фона имеет немономный характер, четко выделяются ступеньки (на рисунке показаны стрелками) на уровне фона с двух сторон от структурного рефлекса $(200)_{\text{GaAs}}$, вблизи направления $[200]$ при $2\theta = 33.6^\circ$ присутствует широкое диффузное отражение ($\text{FWHM} = 0.2 \text{ рад}$). Анализ показал, что диффузное рассеяние обусловлено неупорядоченными структурными фрагментами с характерным размером $L_d \approx 7.8 \text{ \AA}$. Особенности расположения ступенек в рентгенограмме, почти равные расстояния от селективного рефлекса $(200)_{\text{GaAs}}$ до каждой из них позволяют предположить, что ступеньки являются спутниками структурной линии $(200)_{\text{GaAs}}$. Спутники свидетельствуют о периодическом расположении структурных фрагментов, вызывающих диффузное рассеяние при $2\theta = 33.6^\circ$ вокруг направления $[200]$, т. е. структура подложки является модулированной. Поскольку решетка подложки кубическая (решетка типа сфалерита), период модуляции можно определить из углового расстояния $\Delta\theta$ (в радианах) между спутником и основным максимумом отражения (HKL) на рентгенограмме по формуле $S = aH \text{tg } \theta / [(H^2 + K^2 + L^2)\Delta\theta]$, θ — угол рассеяния, a — постоянная решетки подложки [13]. Для данной подложки $S \approx 16.3 \text{ \AA}$, т. е. $S \approx 2L_d$.

Рентгенограмма выращенной эпитаксиальной пленки существенно отличалась от рентгенограммы подложки.

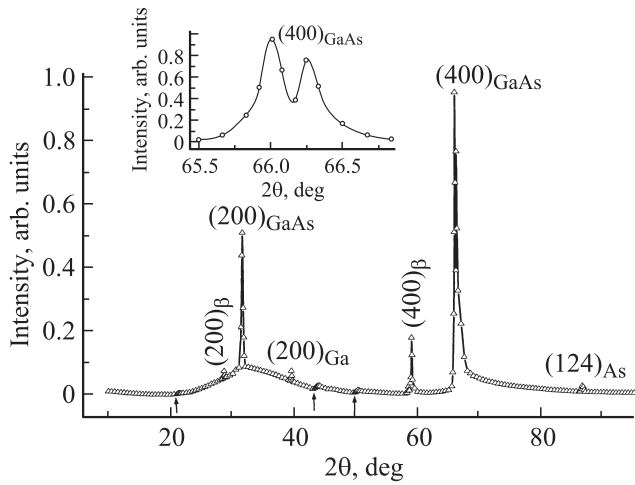


Рис. 3. Рентгенограмма эпитаксиальной пленки твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$).

При сохранении немонотонности фона его уровень в пленке по сравнению с уровнем фона подложки в малых углах рассеяния упал на 5%, а в средних и больших углах вырос на 70 и 80% соответственно. Также выросла интенсивность основных рефлексов $(200)_{\text{GaAs}}$ и $(400)_{\text{GaAs}}$ на 5 и 20% соответственно, отношение интенсивности по α_1 - и α_2 -излучениям рефлекса $(400)_{\text{GaAs}}$ нарушилось и стало $I(\alpha_1) \neq 2I(\alpha_2)$ (рис. 3, вставка), ступеньки сглаживались со стороны малых углов рассеяния (рис. 3). Все это свидетельствует о том, что поверхность подложки покрыта пленкой заметной толщины. Отсутствие в рентгенограмме других структурных рефлексов показывает совпадение ориентации пленки с ориентацией подложки, т.е. (100). Увеличение интенсивности основных рефлексов $(200)_{\text{GaAs}}$ и $(400)_{\text{GaAs}}$ и уровня неупругого фона начиная со средних углов рассеяния можно объяснить различием электронной структуры и элементного состава пленки и подложки. Как известно, рентгеновские лучи рассеиваются электронами ионов материала [13]. Без учета количества электронов заполненных внутренних оболочек в системе GaAs число обобщенных валентных электронов в p -состоянии составляет 4 единицы ($4p^1$ - и $4p^3$ -состояния Ga и As соответственно). В случае ZnSe количество обобщенных электронов в результате $s-p$ -гибридизации внешних орбиталей доходит до 6 единиц [14]. Если некоторые слои в системе GaAs заменены слоями ZnSe или выращенная пленка имеет состав $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, то это приводит к увеличению интенсивности основных рефлексов типа $H00$ и изменению уровня неупругого фона при средних и дальних углах рассеяния. Так как в рентгенограмме минимум уровня неупругого фона достигается при условии $z_{\text{sample}} > z_{\text{anod}}$ [z_{sample} , z_{anod} — порядковый номер химических элементов атомов пленки и материала анода соответственно), в нашем случае использовано $\text{CuK}\alpha$ -излучение медного анода. В составе пленки имеется элемент Zn, который в Периодической системе на-

ходится рядом с медью. Это приводит к заметному увеличению сечения неупругого рассеяния рентгеновских лучей электронами ионов материала, следствием которого является рост уровня фона в рентгенограмме. Кроме того, существенное различие имеется в параметрах решетки пленки и подложки. Параметры кристаллической решетки пленки и подложки перпендикулярно плоскости слоя определялись по структурным линиям $(200)_{\text{GaAs}}$ и $(400)_{\text{GaAs}}$ с использованием функции Нельсона–Райли $1/2(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$ с экстраполяцией к $\theta = 90^\circ$ [15]. Параметры решетки пленки (a_f) и подложки (a_s) составляли $a_f = 5.6544$ и $a_s = 5.6465$ Å соответственно. Рассогласование постоянных решеток $\xi = 2|a_s - a_f| / (a_s + a_f) = 0.0014$. Точность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки составляла ~ 0.0001 Å.

Таким образом, выращенная эпитаксиальная пленка представляет собой твердый раствор замещения вида $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$.

3.2. Рентгеновский микронзондовый анализ химического состава твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$). Исследования химического состава поверхности и скола выращенных эпитаксиальных слоев $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ были проведены на рентгеновском микроанализаторе „Jeol“ JCM 5910 LV-Japan. Результаты рентгеновского микроанализа и растровых картин по сколу и по поверхности показывают (рис. 4), что распределение компонентов по поверхности эпитаксиального слоя однородное, а в объеме твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ неоднородное с плавно изменяющимся составом. Вся поверхность подложки была покрыта прочно соединенной с ней пленкой, а поверхность слоя была зеркальная. Как видно из рис. 4, *a*, эпитаксиальный слой является сплошным. Рис. 4, *b, c* свидетельствует об образовании подслоя твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, обеспечивающего достаточную адгезию с GaAs-подложкой, что является предметом дальнейшего исследования. Zn (рис. 4, *d*) и Se (рис. 4, *e*) содержатся по всей толщине слоя.

На основе результатов рентгеновского микронзондового анализа был определен профиль распределения молекул компонентов по глубине эпитаксиального слоя (рис. 5). Из рис. 5 видно, что с ростом толщины твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ молярное содержание ZnSe в эпитаксиальном слое сначала быстро растет, достигая максимального значения при $x = 0.80$, что возможно объясняется высокой перенасыщенностью раствора-расплава на фронте кристаллизации селенидом цинка. Далее молярное содержание ZnSe медленно спадает, достигая значения $x = 0.04$ на приповерхностной области пленки. Приповерхностная область пленки в основном характеризуется параметрами, присущими GaAs (рис. 1, *a*). Поскольку выращивание эпитаксиального слоя осуществляется из ограниченного объема раствора-расплава, с ростом пленки после интенсивного внедрения в твердую фазу молекул ZnSe их содержание

в растворе-расплаве уменьшается, что обуславливает в дальнейшем постепенное снижение мольного содержания ZnSe в твердой фазе. На глубине до $2\ \mu\text{m}$ от поверхности пленки мольное содержание ZnSe не превышает 10%. Таким образом, выращенная пленка представляет собой варизонный твердый раствор замещения $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$) с плавно изменяющимся составом. Между подложкой и приповерхностной областью пленки образуется широкозонный слой, обогащенный ZnSe (рис. 1, б).

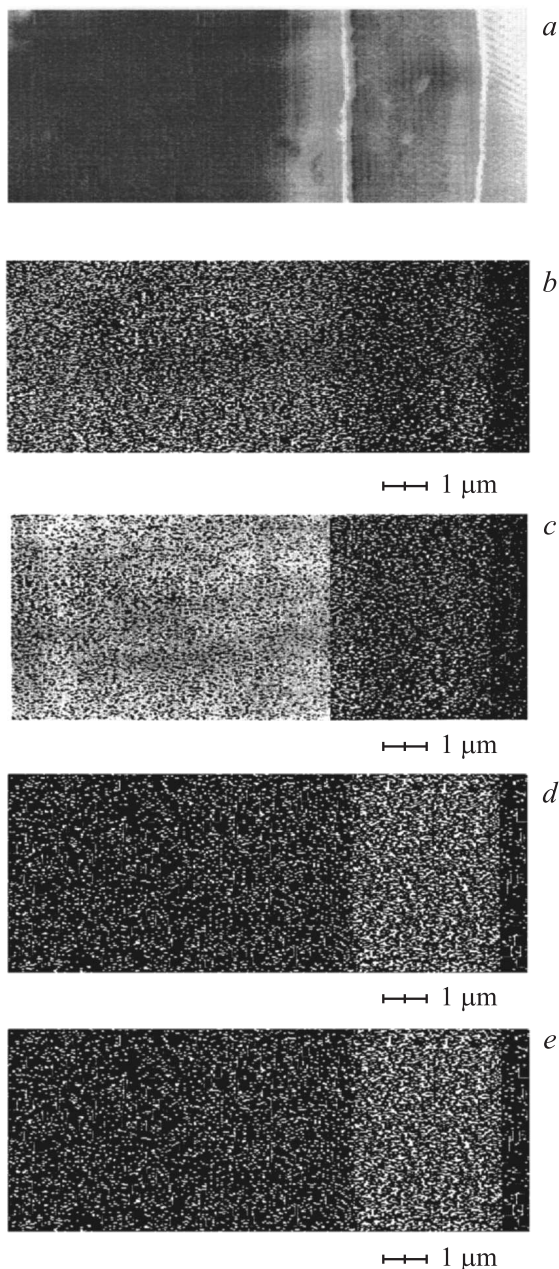


Рис. 4. Растровые картины скола эпитаксиального слоя $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, полученные методами вторичной электронной эмиссии (SEI) (а) и рентгеновского микроанализа: Ga K_α (б), As K_α (с), Zn K_α (д) и Se K_α (е).

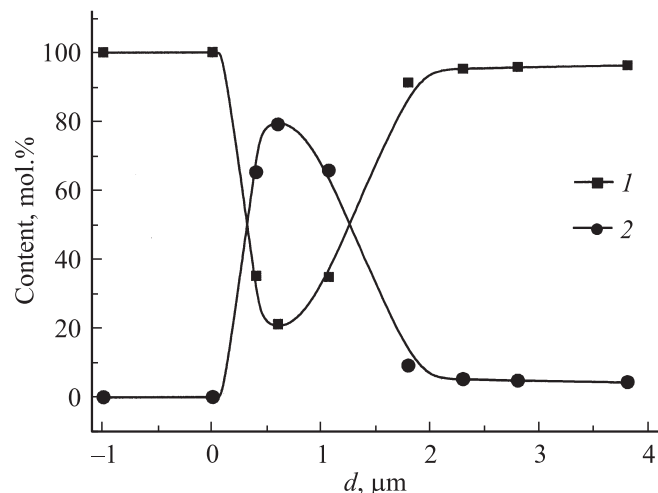


Рис. 5. Профиль распределения молекул GaAs (1) и ZnSe (2) в эпитаксиальном слое твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$. $d = 0$ соответствует границе пленка-подложка.

3.3. Вольт-амперные характеристики гетероструктур $n\text{-GaAs-p}-(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$). Для исследования вольт-амперной характеристики гетероструктур $n\text{-GaAs-p}-(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$) путем вакуумного напыления серебра к структуре создавались омические контакты. Типичная вольт-амперная характеристика и ее прямая ветвь, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 6. Структура имеет хорошие выпрямляющие свойства с коэффициентом выпрямления, определяемым как отношение силы прямого тока (I_{dir}) к обратному (I_{rev}) при одинаковых значениях приложенного напряжения $k = I_{\text{dir}}/I_{\text{rev}}$, принимающим значения от 2 до 90 при изменении подаваемого напряжения от 0.1 до 2 В.

Из анализа вольт-амперной характеристики следует, что ее начальный участок хорошо описывается экспоненциальной зависимостью вида

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{ckT}\right) \quad (9)$$

с предэкспоненциальным множителем $I_0 = 0.164\ \mu\text{A}$ и показателем экспоненты $c = 4.1$. За экспоненциальным участком следуют участки со степенными зависимостями тока от напряжения: например, в диапазоне напряжения от 0.4 до 0.8 В наблюдается более резкая зависимость $I = 323V^4$, а затем до 1.4 В — квадратичная зависимость $I = 195V^2$, которая сменяется более слабой зависимостью $I = 262V^{1.5}$. Такую зависимость можно качественно объяснить в рамках модели двойной инжекции для $n\text{-p-p}^+$ -структуры при условии существования минимума в распределении концентрации неравновесных носителей ($n(x)$) в высокоомной p -базе [16]. Только в этом случае возможно наблюдение зависимости $I \sim V^4$, которая реализуется

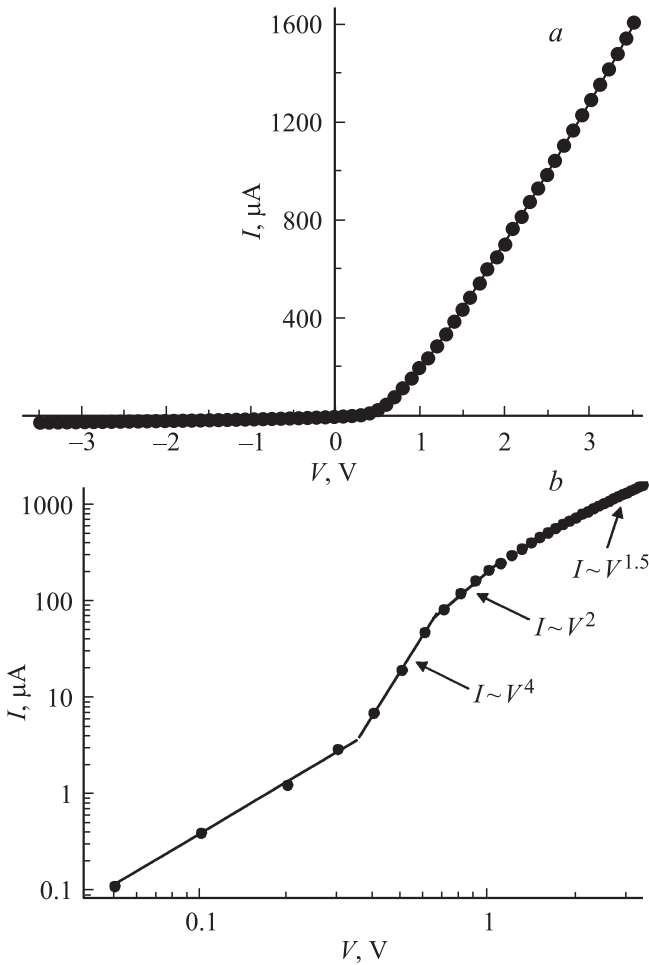


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика структур $n\text{-GaAs-p-(GaAs)}_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$) (a) и ее прямая ветвь в логарифмическом масштабе (b).

при условии, когда один инжектирующий переход — идеальный, а второй — неидеальный. Исследованную структуру можно представить в виде $R_{\Omega}\text{-}n\text{-}p\text{-}p^+\text{-}R_{\Omega}$ (рис. 7) с базовыми областями, состоящими из сравнительно низкоомной подложки $n\text{-}(\text{GaAs})$, широкозонной высокоомной эпитаксиальной пленки твердого раствора $p\text{-}(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0.20 \leq x \leq 0.80$) и сравнительно низкоомной пленки твердого раствора $p^+\text{-}(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0.04 \leq x \leq 0.10$) (рис. 5), инжектирующими переходами $n\text{-}(\text{GaAs})\text{-}p\text{-}(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, $p\text{-}(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x\text{-}p^+\text{-}(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ и омическими контактами R_{Ω} . По-видимому, в нашем случае в качестве идеального контакта выступает $p\text{-}p^+$ -переход, так как на этом переходе имеется барьер для электронов, возникающий за счет разницы ширины запрещенной зоны p - и p^+ -областей, и ток через этот переход при небольших уровнях инжекции будет иметь только дырочную составляющую. А в качестве неидеального контакта выступает $n\text{-}p$ -переход. Только в этом случае зависимость концентрации неравновесных носителей на границах высокоомной p -области будет иметь следую-

щий вид: $n(0) \sim \sqrt{I} < n(d) \sim I$ (рис. 7), а выражение для минимальной концентрации в этой области принимает вид [16]

$$n_{\min} = 2\sqrt{n(0)n(d)} \exp\left(-\frac{d}{2L}\right) \sim I^{3/4}, \quad (10)$$

где d — толщина высокоомной p -базы, L — диффузионная длина основных носителей. Полное падение напряжения в такой структуре складывается из падения напряжения на $n\text{-}p$ - и $p\text{-}p^+$ -переходах, высокоомной p -базе и относительно низкоомных n - и p^+ -областях: $V = V_{n-p} + V_{p-p^+} + V_p + V_n + V_{p^+}$. Тогда вольт-амперная характеристика будет иметь вид [16]

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{ckT}\right) + AV^4 + CV, \quad (11)$$

где A и C — постоянные, зависящие от электрофизических параметров материала.

При сравнительно небольших напряжениях первое слагаемое в (11) играет определяющую роль, поэтому на начальном участке мы наблюдаем экспоненциальную зависимость с $c = 4.1$ (9). С ростом уровня инжекции реализуется ситуация с определяющей ролью падения напряжения на высокоомной p -базе, и вольт-амперная характеристика приобретает вид $I = 323V^4$. С дальнейшим ростом напряжения барьер на $p\text{-}p^+$ -переходе для электронов изменяется, и инжектирующий переход перестает быть идеальным, т.е. ток через этот переход будет иметь не только дырочную, но и электронную составляющую и $n(d) \sim \sqrt{I}$. Тогда реализуется ситуация, когда в p -базе имеется минимум в распределении концентрации неравновесных носителей (10), но $n_{\min} \sim I^{1/2}$ и соответственно зависимость тока от падения напряжения будет иметь вид $I \sim (V - V_0)^2$, где $V_0 = V_{n-p} + V_{p-p^+} + V_n + V_{p^+} - V_D$, что соответствует параболической зависимости $I = 195V^2$ на участке экспериментальной вольт-амперной характеристики

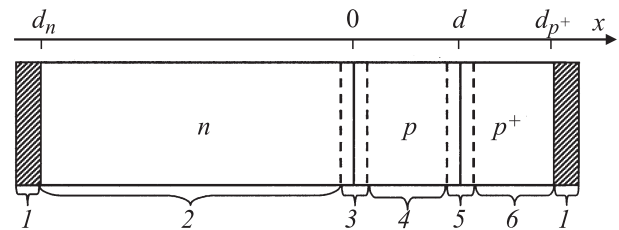


Рис. 7. Схема исследованной структуры $R_{\Omega}\text{-}n\text{-}GaAs\text{-}p\text{-}(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x\text{-}p^+\text{-}(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x\text{-}R_{\Omega}$. 1 — металлические контакты (R_{Ω}), 2 — слой $n\text{-}GaAs$ (подложка), 3 — область объемного заряда инжектирующего перехода $n\text{-}GaAs\text{-}p\text{-}(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$), 4 — высокоомный эпитаксиальный слой твердого раствора $p\text{-}(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ ($0.20 \leq x \leq 0.80$), 5 — область объемного заряда инжектирующего перехода $p\text{-}(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ ($0.20 \leq x \leq 0.80$)– $p^+\text{-}(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ ($0.04 \leq x \leq 0.10$), 6 — низкоомный эпитаксиальный слой твердого раствора $p^+\text{-}(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ ($0.04 \leq x \leq 0.10$).

от 0.8 до 1.2 V. V_D — разность потенциала Дембера, который определяется выражением

$$V_D = \frac{kT}{q} \frac{b-1}{b+1} \ln \frac{p(d)}{p(0)}, \quad (12)$$

где $b = \mu_n/\mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок.

И наконец, с дальнейшим ростом уровня инжекции модуляция сопротивления высокоомной базы уменьшается и существенную роль играют низкоомные области, что и приводит к почти омической зависимости $I = 262V^{1.5}$.

3.4. Фотолюминесценция эпитаксиального слоя твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$). На рис. 8 приведен спектр фотолюминесценции поверхности эпитаксиального слоя

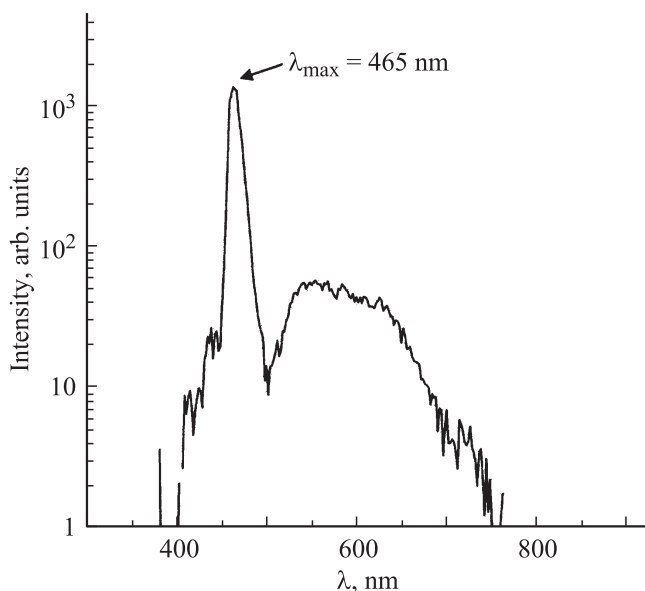


Рис. 8. Спектр фотолюминесценции эпитаксиального слоя твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ при температуре 5 К.

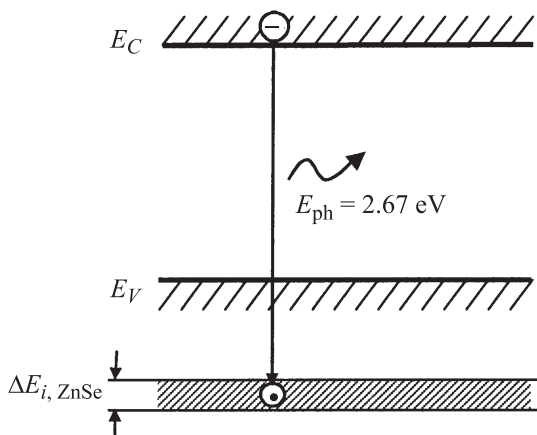


Рис. 9. Энергетическая зонная диаграмма твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.05$) с размытой полосой энергетических уровней $\Delta E_{i, \text{ZnSe}}$.

$(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$. Возбуждение фотолюминесценции производилось лазерным излучением ($\lambda_{\text{laser}} = 325 \text{ nm}$) со стороны эпитаксиального слоя при температуре жидкого слоя (5 К), сигнал регистрировался на установке СДЛ-2. Как видно из рис. 8, спектр фотолюминесценции твердого раствора имеет широкую полосу, охватывающую практически весь видимый диапазон спектра излучения от 400 до 760 nm с узким пиком излучения при $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$. Этот пик соответствует ширине запрещенной зоны ZnSe — $E_{\text{ph}} = E_{g, \text{ZnSe}} = 2.67 \text{ eV}$. Явное выделение пика излучения на фоне широкого спектра, по-видимому, свидетельствует о возникновении размытой полосы энергетических уровней ($\Delta E_{i, \text{ZnSe}}$), расположенной в валентной зоне твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.05$) (рис. 9). Поскольку подаваемое лазерное излучение с энергией 3.82 eV практически полностью поглощается на приповерхностной области эпитаксиального слоя толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$, люминесцентное излучение происходит из подслоя пленки, где молярное содержание ZnSe составляет $\sim 4\text{--}5\%$ (рис. 5). Следовательно, размытая полоса энергетических уровней обусловлена связями Zn--Se (ZnSe находится в ковалентной связи с тетраэдрической решеткой матрицы арсенида галлия) (рис. 1, а). Ширина размытия энергетических уровней $E_{i, \text{ZnSe}}$, оцененная по полуширине пика люминесцентного излучения, составляет $\Delta E_{i, \text{ZnSe}} \approx 0.09 \text{ eV}$.

4. Заключение

Таким образом, показана принципиальная возможность выращивания совершенных монокристаллических пленок твердого раствора замещения $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ с плавно изменяющимся составом $0 \leq x \leq 0.80$, кристаллографической ориентацией (100) на монокристаллических подложках GaAs методом жидкофазной эпитаксии из оловянного раствора-расплава. Рассогласование постоянных решеток пленки твердого раствора $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.80$) (a_f) и подложки GaAs (a_s) составляло $\xi = 2|a_s - a_f|/(a_s + a_f) = 0.0014$.

Молекулы ZnSe в твердом растворе $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.05$) образуют размытую полосу энергетических уровней с шириной $\sim 0.09 \text{ eV}$, расположенную в валентной зоне твердого раствора. Выращенные тонкие эпитаксиальные слои могут быть использованы как фотоактивный материал для проектирования оптоэлектронных приборов, работающих в широкой видимой области спектра излучения.

Список литературы

- [1] А.Н. Баранов, Б.Е. Джуртанов, А.Н. Именков, А.А. Рогачев, Ю.М. Шерняков, Ю.П. Яковлев. ФТП **20**, 12, 2217 (1986).
- [2] G. Bougnot, F. De Lannoy. J. Electrochem. Soc. **135**, 783 (1988).

- [3] A. Mabbit, A. Parker. *Sens. Rev.* **16**, 3, 38 (1996).
- [4] В.М. Калыгина, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *ФТП* **43**, 7, 975 (2009).
- [5] С.П. Козырев. *ФТП* **43**, 7, 943 (2009).
- [6] М.С. Саидов. *Гелиотехника* **5**, 48 (1997).
- [7] М.С. Саидов. *Гелиотехника* **3**, 52 (1999).
- [8] А.С. Саидов, А.Ш. Раззаков, К.Г. Гаимназаров. *Письма в ЖТФ* **27**, 22, 86 (2001).
- [9] A.S. Saidov, A.Sh. Razzakov, V.A. Risaeva, E.A. Koschanov. *Mater. Chem. Phys.* **68**, 3 (2001).
- [10] В.М. Андреев, Л.М. Долгинов, Д.Н. Третьяков. *Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов*. Сов. радио, М. (1975). 328 с.
- [11] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Металлургия, М. (1962). Т. II. 1488 с. [M. Hansen, K. Anderko. *Constitution of binary alloys*. Toronto–London–N.Y. (1958). V. II].
- [12] А.С. Саидов, М.С. Саидов, Э.А. Кошчанов. *Жидкостная эпитаксия компенсированных слоев арсенида галлия и твердых растворов на его основе*. Фан, Ташкент (1986). 127 с.
- [13] А.А. Русаков. *Рентгенография металлов*. Атомиздат, М. (1977). 480 с.
- [14] Т.И. Красовицкая. *Электронные структуры атомов и химическая связь*. Просвещение, М. (1980). 224 с.
- [15] С.С. Горелик, Л.Н. Росторгуев, Ю.А. Скаков. *Рентгенографический и электронографический анализ*. Металлургия, М. (1970). 366 с.
- [16] Э.И. Адирович, П.М. Карагеоргий-Алкалаев, А.Ю. Лейдерман. *Токи двойной инъекции и полупроводниках*. Сов. радио, М. (1978). 320 с.