

Электрические свойства гетероструктур ZnSe/GaAs (100), выращенных методом фотостимулированной газофазной эпитаксии

© А.В.Коваленко

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Получена 10 марта 1995 г. Принята к печати 2 февраля 1996 г.)

Эпитаксиальные слои ZnSe на GaAs (100) были выращены методом фотостимулированной газофазной эпитаксии с использованием He–Cd-лазера (мощность $P \simeq 1 \text{ мВт/см}^2$, $h\nu = 2.807 \text{ эВ}$) при температуре подложки $T = (175\text{--}300)^\circ\text{C}$. Исследованы температурные зависимости подвижности основных носителей заряда в слоях, легированных в процессе роста с применением таких источников, как AlCl_3 , Zn, Al, Ga. На основании анализа кривых термостимулированного тока и термостимулированной деполяризации установлены параметры 7 глубоких локальных уровней, оказывающих существенное влияние на электрические характеристики гетероструктур.

Одинаковая кристаллическая структура и близость параметров решеток соединений ZnSe и GaAs делают эту пару полупроводников близкой к идеальной для создания гетероструктур, которые уже сейчас находят широкое практическое применение в качестве фотоприемников и солнечных элементов [1,2]. Дальнейшее улучшение характеристик приборов на базе гетероструктур ZnSe/GaAs связано с поиском дешевой и эффективной технологии, которая, с одной стороны, должна обеспечивать экономичное массовое производство, а с другой — удовлетворить самые высокие требования к их качеству.

Анализ результатов исследований гетероструктур ZnSe/GaAs, полученных методами высокотемпературной жидкофазной эпитаксии GaAs на подложке ZnSe; осаждением ZnSe на подложку GaAs в замкнутом объеме при $T = (750\text{--}800)^\circ\text{C}$; осаждением ZnSe из металлоорганических соединений при $T = 450^\circ\text{C}$ и выше, проведенный в работе [2], показал, что высокотемпературные методики получения гетероструктур приводят к размыванию границы слой–подложка в результате процессов диффузии и образования переходных соединений $\text{Ga}_2\text{Se}_3 \cdot 9\text{ZnSe}$ и $(\text{ZnSe})_x(\text{GaAs})_{1-x}$, где величина x зависит от условий осаждения. Эти данные позволили сделать заключение о том, что электрические характеристики гетероструктур существенным образом зависят от толщины переходного слоя, а она в свою очередь растет с увеличением температуры осаждения.

В работе [2] гетероструктуры ZnSe/GaAs были получены осаждением ZnSe на GaAs из металлоорганических соединений также и при более низких температурах подложки $T = (350\text{--}400)^\circ\text{C}$. Однако и в этом случае на границе раздела наблюдался переходной слой толщиной (0.1–0.2) мкм с высоким уровнем легирования Ga. Причинами этого могут быть как диффузия Ga из подложки в процессе роста, так и перенос Ga алкильными радикалами, образующимися при разложении диэтилцинка на начальных стадиях роста пленки.

Существенные успехи в улучшении качества гетероструктур ZnSe/GaAs достигнуты такими методиками, как молекулярно-лучевая эпитаксия (МБЕ), газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (МОСVD) и атомарная послойная эпитаксия (ALE) [3–6]. За счет высокой чистоты применяемых материалов, надежной системы контроля за структурой и химическим составом эпитаксиального слоя, низкой температуры подложки GaAs ($T = 150\text{--}210^\circ\text{C}$ [4], $T = 320^\circ\text{C}$ [5], $T = 300^\circ\text{C}$ [6]) получены не только качественные монокристаллические слои ZnSe [3], но и размерно-квантованные структуры типа одиночная квантовая яма [4] и сверхрешетка [5,6], для которых наличие резкой границы раздела слой–подложка является принципиальным условием.

Среди перспективных технологий особое место занимает низкотемпературная технология фотостимулированной газофазной эпитаксии (ФГФЭ) [7–9]. По экономическим затратам ФГФЭ существенно дешевле по сравнению с технологиями МБЕ, МОСVD и ALE. Однако она также позволяет получать высококачественные монокристаллические пленки ZnSe на GaAs без переходных слоев с оптическими характеристиками, неуступающими аналогичным слоям, выращенным методом МБЕ [7]. О высоких потенциальных возможностях этой технологии говорит и тот факт, что с ее помощью нам также удалось синтезировать размерно-квантованные структуры типа одиночная квантовая яма и сверхрешетка [8]. Низкая температура подложки $T = (175\text{--}300)^\circ\text{C}$, обеспеченная принудительным водяным охлаждением зоны роста, в сочетании с высокой миграционной способностью адсорбированных атомов на поверхности, обусловленной ослаблением ионной связи за счет возмущения sp^3 -конфигурации атомов резонансным возбуждением растущего слоя ZnSe излучением He–Cd-лазера (мощность $P \simeq 1 \text{ мВт/см}^2$, $h\nu = 2.807 \text{ эВ}$), позволили получить монокристаллические зеркально-гладкие пленки ZnSe. Их оптические характеристики подробно рассмотрены в [9], а оптимальные технологические параметры роста в [10,11].

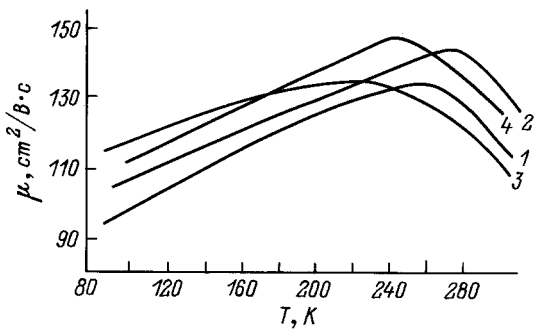


Рис. 1. Температурные зависимости подвижности основных носителей заряда в пленках ZnSe на GaAs с ориентацией (100), легированных в процессе роста с применением источников AlCl_3 (1), Zn (2), Al (3), Ga (4).

Конструкция реактора и методика роста пленки ZnSe при ФГФЭ позволяет получить все разновидности гетероструктур ZnSe (n, p)/GaAs (n, p). Так как используемые подложки GaAs с ориентацией (100) могут быть как n -, так и p -типа проводимости, существенным моментом в данном случае является управление электрическими характеристиками эпитаксиального слоя. Стандартная технология роста [10,11] позволяет получить монокристаллические эпитаксиальные слои n -типа проводимости. Измерения их электрических характеристик, проведенные по методике Ван-дер-Пау, указали на низкое удельное сопротивление ($\rho = (0.5-10^2) \text{ Ом} \cdot \text{см}$), большую концентрацию ($n = (10^{15}-10^{18}) \text{ см}^{-3}$) и относительно высокую подвижность ($\mu = (110-130) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) основных носителей заряда, характерную для качественных монокристаллов ZnSe. Проводимость n -типа стабилизируется при выращивании пленок ZnSe в условиях сверхдавления паров Zn, а также при легировании пленки в процессе роста с применением таких источников, как Al, AlCl_3 , Ga. Температурные зависимости подвижности носителей заряда в таких образцах имеют похожий вид, проходя в области температур $T = (210-280) \text{ К}$ через четко выраженный максимум (рис. 1), обусловленный перераспределением механизмов рассеяния. В области высоких температур $\mu \sim T^{-3/2}$, что свидетельствует о преимущественном решеточном рассеянии носителей заряда. При низких температурах доминирует рассеяние носителей заряда на примесных центрах, при этом $\mu \sim T^{3/2}$. Этот тип рассеяния накладывает ограничение и на величину подвижности в области экстремума, равную $\mu = 130 \div 150 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Пленки ZnSe n -типа проводимости характеризовались высокой концентрацией основных носителей заряда ($n \simeq (10^{17}-10^{19}) \text{ см}^{-3}$) и низким значением удельного сопротивления ($\rho \sim (5 \cdot 10^{-3}-1) \text{ Ом} \cdot \text{см}$) эпитаксиального слоя. Последнее весьма важно для уменьшения суммарного последовательного сопротивления гетероструктур, применяемых в качестве сол-

нечных элементов. Для всех видов образцов n -типа проводимости энергия ионизации мелких донорных уровней лежала в диапазоне значений (10–23) мэВ.

Выращивание эпитаксиальной пленки ZnSe в условиях сверхдавления Se увеличивает их удельное сопротивление ($\rho \sim (10^9-10^{12}) \text{ Ом} \cdot \text{см}$), уменьшает величину подвижности и значение концентрации носителей заряда. Изменение стехиометрии пленки ZnSe в сторону избытка Se может привести к инверсии типа проводимости. Подобное наблюдалось нами и на объемных кристаллах ZnSe [12]. К получению эпитаксиального слоя ZnSe p -типа проводимости приводит также легирование пленки в процессе роста такой акцепторной примесью, как Li. Контрольные данные о внедрении акцепторных и донорных примесей в кристаллическую решетку мы получали из анализа данных о природе полос фотолюминесценции пленки ZnSe [9].

С целью получения информации о глубоких уровнях захвата носителей заряда в гетероструктуре ZnSe/GaAs нами проанализированы кривые термостимулированного тока (ТСТ) (рис. 2) и термостимулированной деполяризации (ТСД) (рис. 3). Исследования проводились на гетероструктурах с толщиной эпитаксиального слоя 1 мкм, толщиной подложки 300 мкм, площадью образца $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Платиновые электроды наносились методом катодного распыления. Вначале образец при $T = 300 \text{ К}$ помещали на 3 мин во внешнее поляризующее электрическое поле напряженностью $U = 100 \text{ В}$, создающее пространственно неоднородное распределение носителей заряда (поляризация Максвелла-Вагнера). Для увеличения степени заполнения локальных центров

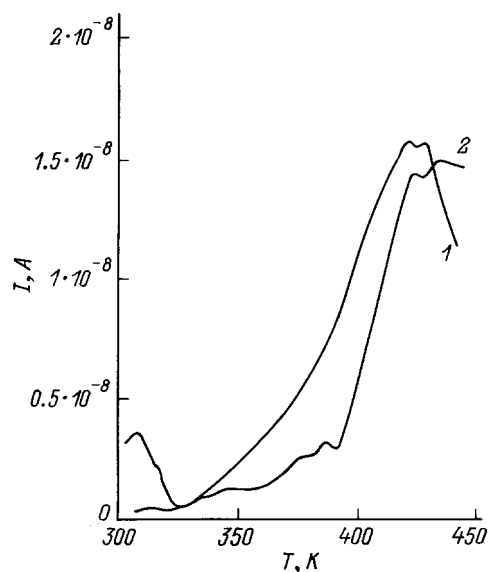


Рис. 2. Спектры термостимулированного тока для гетероструктуры ZnSe/GaAs с ориентацией (100), измеренные при различных скоростях нагрева, град/мин: 1 — 2.7, 2 — 1.05.

Параметры индивидуальных гауссовых полос в спектрах термостимулированной деполяризации гетероструктур ZnSe/GaAs с ориентацией (100) и характеристики соответствующих им локальных центров

№ центра	I_{\max}, A	T_{\max}, K	$\Delta E, \text{эВ}$	$Q, \text{Кл}$	$N, \text{см}^{-3}$
1	$2.79 \cdot 10^{-11}$	342	0.30	$1.49 \cdot 10^{-9}$	$9.34 \cdot 10^{13}$
2	$3.43 \cdot 10^{-11}$	353	0.41	$2.16 \cdot 10^{-9}$	$1.35 \cdot 10^{14}$
3	$7.07 \cdot 10^{-11}$	378	0.65	$7.63 \cdot 10^{-9}$	$4.76 \cdot 10^{14}$
4	$1.51 \cdot 10^{-10}$	396	0.68	$1.75 \cdot 10^{-8}$	$1.09 \cdot 10^{15}$
5	$6.52 \cdot 10^{-10}$	410	0.70	$6.81 \cdot 10^{-8}$	$4.25 \cdot 10^{15}$
6	$3.04 \cdot 10^{-10}$	425	0.73	$1.99 \cdot 10^{-8}$	$1.24 \cdot 10^{15}$
7	$5.71 \cdot 10^{-10}$	435	0.75	$4.51 \cdot 10^{-8}$	$2.81 \cdot 10^{15}$

гетероструктура в этот период освещалась светом с длиной волны $\lambda = 0.66 \mu\text{м}$. После снятия электрического поля в образце устанавливается метастабильное состояние. Последующий прогрев короткозамкнутого образца сопровождается появлением ТСТ во внешней цепи [13]. Кривые ТСТ при тянущем поле $U = 1 \text{В}$, измеренные при разных скоростях нагрева (рис. 2), указывают на наличие нескольких локальных центров. Термограмма, снятая при большей скорости нагрева, находится в области больших токов и на ней можно выделить всего 4 экстремума. При меньшей скорости прогрева кривая ТСТ смещается в область меньших токов, но на ней можно выделить по крайней мере 6 экстремумов. В методе ТСТ миграция носителей заряда происходит в постоянном внешнем электрическом поле, что приводит к существенному снижению чувствительности. В отличие от метода ТСТ, миграция носителей заряда при ТСД происходит во внутреннем, самосогласованно изменяющемся при нагрева образца электрическом поле. Все это приводит к увеличению разрешающей способности, и на кривой ТСД (рис. 3) можно уверенно выделить

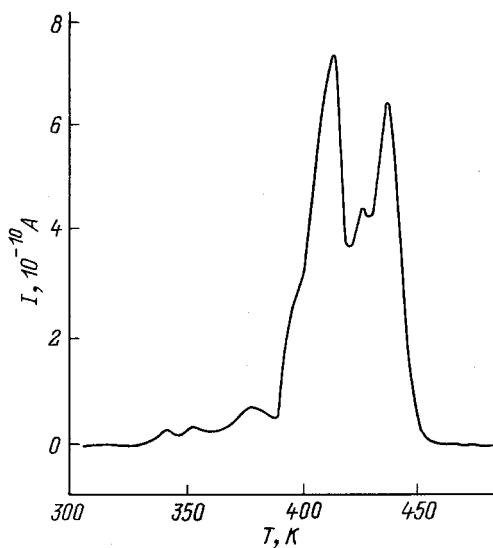


Рис. 3. Спектр термостимулированной деполяризации для гетероструктуры ZnSe/GaAs с ориентацией (100).

7 экстремумов. Для обработки кривой ТСД был использован развитый в [14] метод анализа приращений функции $I = f(T)$, обеспечивающий получение точного числа индивидуальных полос и приближенную оценку таких параметров центра, как энергия активации локального центра ΔE , суммарное количество заряда Q , освобожденное с локального центра при прогреве образца, концентрация центров N . Математическая обработка кривой ТСД проводилась в предположении, что элементарный экстремум описывается гауссовым контуром. Оценка энергии активации осуществлялась способом начального подъема (способ Гарлика–Гибсона). Основные характеристики индивидуальных полос гауссового спектра (ТСД, I_{\max} — значение величины тока в области экстремума спектра ТСД, T_{\max} — значение температуры, при которой наблюдается экстремум в спектре ТСД) и соответствующие им параметры локальных центров ($\Delta E, Q, N$) приведены в таблице.

Определенную сложность вызывает вопрос о пространственной локализации выявленных центров, которые могут находиться в слоях ZnSe, GaAs, а также непосредственно на межфазной границе раздела. Сопоставление полученных результатов с данными [12], где были установлены параметры локальных центров в объемных кристаллах ZnSe, позволяет сделать заключение, что центры, отмеченные в таблице под номерами 1, 2, 7, находятся в слое ZnSe.

В заключение автор выражает благодарность А.Ю. Мекекечко и Г.В. Снежному за помощь в работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Г.Г. Девятых, Б.В. Жук, А.А. Зленко, А.М. Прохоров, В.К. Хамылов, Г.П. Шипуло. Письма ЖТФ, **10**, 118 (1984).
- [2] Б.В. Жук, И.А. Жуков, А.А. Зленко. ФТП, **19**, 1405 (1985).
- [3] J. Gutowski, N. Presser, G. Kudlek. Phys. St. Sol. (a), **120**, 11 (1990).
- [4] T. Yao, M. Fujimoto, S. Chang, H. Tanino. J. Cryst. Growth, **111**, 823 (1991).

- [5] A. Shen, J. Cui, Y. Chen, H. Wang. *J. Cryst. Growth*, **111**, 807 (1991).
- [6] Y. Kawakami, T. Taguchi, A. Hiraki. *J. Cryst. Growth*, **89**, 331 (1988).
- [7] А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, Н.В. Бондарь, В.В. Тищенко, Ю.М. Шекочихин, С.М. Румянцева, И.С. Малашенко. *ФТП*, **26**, 1251 (1992).
- [8] М.С. Бродин, Н.В. Бондарь, А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, В.В. Тищенко. *Квант. электрон.*, **20**, 619 (1993).
- [9] А.В. Коваленко, А.Ю. Мекекечко, В.В. Тищенко, Н.В. Бондарь. *ФТТ*, **36**, 1350 (1994).
- [10] А.В. Коваленко, Р. Лиллей. *Неорг. матер.*, **28**, 49 (1992).
- [11] Н.В. Бондарь, А.В. Коваленко, В.В. Тищенко, А.Ю. Мекекечко. *Неорг. матер.*, **27**, 2520 (1991).
- [12] А.В. Коваленко, Н.Д. Борисенко. *ФТП*, **28**, 646 (1994).
- [13] Ю.А. Гороховатский. *Основы термодеполаризационного анализа* (М., Наука, 1981).
- [14] Д.Н. Глебовский, А.И. Крашениников, М.Е. Бердина, П.И. Зелихман. *ЖПС*, **3**, 25 (1983).

Редактор Т.А. Полянская

Electrical properties of ZnSe/GaAs (100) heterostructures grown by photo-assisted vapour phase epitaxy

A.V. Kovalenko

Dnepropetrovsk State University,
320625 Dnepropetrovsk, Ukraine

Abstract ZnSe/GaAs (100) heterostructures were prepared by photo-assisted vapour phase epitaxy with the help of He–Cd laser ($P = 1.0 \text{ mW/cm}^2$, $h\nu = 2.807 \text{ eV}$) for a substrate temperature of 175–300°C. We have investigated temperature dependence of mobility and spectra of temperature-stimulated current and temperature-stimulated depolarization. Parameters of seven deep levels have been studied.