

Молекулярно-пучковая эпитаксия GaP на подложке Si

© М.С. Соболев[†], А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, А.С. Гудовских, А.Ю. Егоров

Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий
Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 сентября 2014 г. Принята к печати 30 сентября 2014 г.)

Показана возможность создания монокристаллических буферных слоев GaP на подложке Si методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием методики „эпитаксия с повышенной миграцией“ на стадии формирования зародышевого слоя. При формировании слоя GaP на подложке кремния *p*-типа проводимости в подложке естественным образом создается *p–n*-переход между подложкой *p*-Si и приповерхностным слоем *n*-Si, который возникает в результате диффузии фосфора в подложку в процессе эпитаксиального роста GaP. Данный *p–n*-переход может быть использован в качестве первого перехода многопереходного фотоэлектрического преобразователя на основе кремния.

1. Введение

С момента открытия и по сегодняшний день твердые растворы GaPN и GaAsN с малой долей азота являются предметом интенсивных научных исследований и технологических разработок. В последние десятилетия мы стали свидетелями впечатляющего прогресса в науке и технике твердых растворов с малой долей азота, о чем свидетельствует большое количество научных работ на эту тему [1–5].

Интерес к твердым растворам GaPN(As) обусловлен тем, что они могут быть псевдоморфно или решеточно-согласованно выращены с высоким структурным качеством на подложке кремния [6]. Кроме того, замещение даже небольшого количества фосфора в GaP азотом (~ 0.5%) приводит к формированию прямой структуры зон и открывает возможность создания на его основе новых приборов оптоэлектроники. Таким образом, твердые растворы GaPN(As) с малой долей азота имеют огромный потенциал для создания оптоэлектронных приборов, способных к интеграции с кремниевой электроникой, а именно возможно создание монолитных оптоэлектронных интегральных схем и эффективных солнечных элементов.

При эпитаксии твердых растворов $A^{III}B^V N$ непосредственно на кремниевой подложке возникает целый ряд технологических проблем, так как при осаждении азотосодержащих слоев на поверхности кремния мгновенно образуются островки нитрида кремния и дальнейший рост совершенного кристалла $A^{III}B^V N$ не представляется возможным. Создание на поверхности кремния тонкого буферного слоя $A^{III}B^V$, не содержащего азот, решает указанную проблему. Решеточное рассогласование между GaP и Si составляет < 0.37%, что делает соединение GaP подходящим кандидатом для буферного слоя. Вторая проблема связана с образованием антифазных областей в процессе выращивания эпитаксиального слоя материалов $A^{III}B^V$ на подложке

Si. Между двумя антифазными областями возникает граница. Эта граница может быть электрически активной и являться центром безызлучательной рекомбинации, что губительно для приборов оптоэлектроники. Использование вицинальных поверхностей кремниевых подложек с разориентаций на 4° относительно поверхности (001) по направлению [110] приводит к быстрой аннигиляции антифазных областей, что позволяет получить при дальнейшей эпитаксии малодислокационный кристалл.

Целью данной работы — исследование процесса синтеза зародышевого и буферного слоев GaP на подложке кремния методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), исследование структурного совершенства полученных слоев. В качестве демонстрации высокого качества материала GaP, эпитаксиально выращенного на подложке кремния, в работе приводятся вольт-амперная и спектральная характеристики гетероструктуры фотоэлектрического преобразователя с *p–n*-переходом, образующейся в результате эпитаксии тонких слоев GaP *n*-типа на подложке Si *p*-типа проводимости.

2. Эксперимент

Для исследования влияния зародышевого слоя на структурное совершенство буферного слоя GaP, синтезированного методом МПЭ на подложке кремния, были выращены образцы с зародышевым слоем GaP и без него.

Эпитаксиальный рост исследуемых образцов проводился на установке МПЭ Veeco GEN III. Чтобы избавиться от проблемы образования антифазных областей в процессе роста соединений $A^{III}B^V$ на кремнии, использовалась вицинальная поверхность кремниевой подложки с разориентаций на 4° относительно поверхности (001) по направлению [110].

Перед эпитаксиальным ростом кремниевые подложки проходили цикл химической обработки по методу Шираки [7]. В процессе такой химической обработки с поверхности кремниевой пластины удаляется естественный глубокий окисел и формируется пассивирующий

[†] E-mail: sobolev@gmail.com

слой нестехиометрического SiO_2 . Дальнейшая подготовка кремниевых подложек заключается в удалении с поверхности защитного пассивирующего слоя адсорбированных загрязнений и последующем устранении с поверхности самого защитного слоя SiO_2 вместе с оставшимися следами посторонних химических соединений. Для этого подложки сначала нагреваются в высоком вакууме до температуры $(350 \pm 50)^\circ\text{C}$ в камере подготовки установки МПЭ, а затем до температуры $(859 \pm 50)^\circ\text{C}$ в эпитаксиальном реакторе установки МПЭ.

Для формирования качественного зародышевого слоя GaP на подложке Si была использована методика „эпитаксия с повышенной миграцией“ [8–10]. Методика „эпитаксия с повышенной миграцией“ представляет собой поочередное периодическое взаимодействие поверхности подложки с потоком молекул галлия и потоком молекул фосфора. Временное отсутствие фосфора на эпитаксиальной поверхности позволяет адсорбированным на поверхности атомам Ga более длительное время мигрировать по поверхности полупроводника без образования химической связи. На практике использование такой методики приводит к подавлению трехмерного островкового роста и формированию кристалла с гладкой поверхностью. Во время открытия заслонки источника Ga происходит накопление Ga на эпитаксиальной поверхности. Когда заслонка Ga закрывается, а заслонка P открывается, накопившийся Ga расходуется на рост пленки GaP. В каждом цикле значительную часть времени пленка GaP растет в условиях обогащения поверхности металлом. Время выдержки поверхности под потоком P выбирается таким образом, чтобы весь накопленный галлий прореагировал с фосфором. После того как весь металл израсходован на образование GaP, поверхность переходит в стабилизированное фосфором состояние, и каждый новый цикл начинается с осаждения галлия на стабилизированную фосфором поверхность.

После формирования зародышевого слоя GaP на поверхности подложки формировался буферный слой GaP стандартным методом молекулярно-пучковой эпитаксии. Состояние поверхности во время эпитаксии контролировалось методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО).

Качество гетерограниц полученных образцов исследовалось с помощью электронного сканирующего микроскопа Supra25 Zeiss. Дифракционные кривые качания были получены при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 с острофокусной рентгеновской трубкой БСВ 29. Материалом анода являлась медь с типом излучения $K_{\alpha 1}$ (длина волны $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показано полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображение попереч-

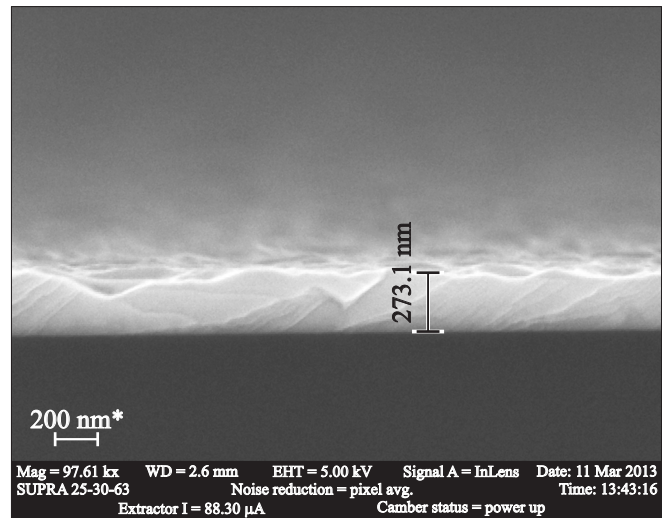


Рис. 1. СЭМ-изображение слоя GaP на кремниевой подложке без зародышевого слоя.

ного скола образца, содержащего эпитаксиальный слой GaP, выращенный без зародышевого слоя на кремниевой подложке.

Высокая плотность прорастающих дислокаций в слое GaP, выращенном без специального зародышевого слоя, возникает в результате образования антифазных областей на границе материалов GaP и кремний.

Формирование зародышевого (методом „эпитаксия с повышенной миграцией“) и буферного слоев GaP на подложке кремния с толщинами 10–20 и 150–200 нм соответственно приводит в конечном счете к появлению четкой линейчатой картины ДБЭО и относительно гладкой поверхности выращенного кристалла.

Оптимальные температуры эпитаксии зародышевого слоя GaP составляют $(350 \pm 25)^\circ\text{C}$. При этом наблюдается линейчато-штриховая структура картины ДБЭО и срыва в трехмерный рост не происходит.

Характерные картины ДБЭО во время выращивания зародышевого слоя показаны на рис. 2. Линейчато-штриховая структура картины ДБЭО (рис. 2, *a-c*), с одной стороны, показывает, что в процессе выращивания всего зародышевого слоя GaP перехода к трехмерному островковому росту не наблюдается, но, с другой стороны, свидетельствует о том, что на поверхности присутствует микрорельеф. В начале цикла при осаждении Ga наблюдалась структура ДБЭО (1×1) (рис. 2, *a*), которая постепенно трансформировалась в структуру (2×4) (рис. 2, *b*). Затем, после открытия заслонки P, формировалась структура (2×2) (рис. 2, *b*), которая сохранялась во время прерывания роста.

Во время выращивания буферного слоя GaP температура подложки постепенно поднимается до температуры $(575 \pm 25)^\circ\text{C}$. По мере роста буферного слоя GaP происходит выглаживание поверхности GaP и структура

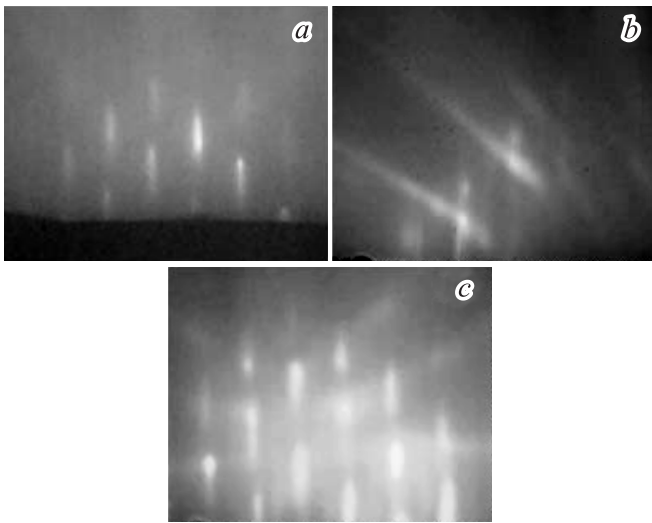


Рис. 2. Картина дифракции быстрых электронов на отражение от поверхности GaP во время роста зародышевого слоя на подложке кремния. (a–c) — пояснения в тексте.

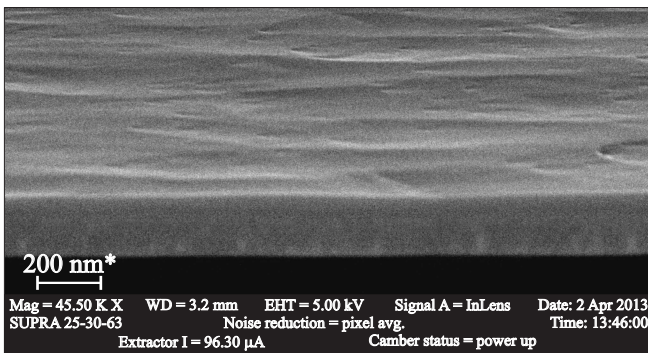


Рис. 3. СЭМ-изображение слоя GaP на поверхности Si(001), выращенного методом МПЭ, с использованием методики „эпитаксия с повышенной миграцией“ на стадии формирования зародышевого слоя.

картины ДБЭО изменяется от линейчато-штриховой к линейчатой.

Микрофотография поперечного скола и поверхности образца с зародышевым и затем буферными слоями GaP, выращенными на подложке кремния, приведена на рис. 3.

Несмотря на то что картина ДБЭО от слоя имеет линейчатую структуру, на поверхности четко виден волнообразный микрорельеф. На поперечном сколе образца (рис. 3) хорошо видны дислокационные конусы, связанные с аннигиляцией антифазных областей, формируемые на гетерогранице Si/GaP и проникающие в слой GaP на глубину до 100 нм. В верхней части буферного слоя GaP антифазные границы не наблюдаются.

На рис. 4 представлены экспериментальные и расчетная рентгенодифракционные кривые качания: экспериментально полученная кривая качания 1 около симметричного рефлекса Si(004) эпитаксиального образца

с зародышевым и буферным слоем GaP на подложке кремния; расчетная кривая качания 2 около симметричного рефлекса Si(004) псевдоморфного слоя GaP на поверхности кремния (001); кривая 3 — механически ненапряженный слой GaP. По положению пиков дифракционных кривых, соответствующих слоям GaP, можно сделать вывод, что эпитаксиальный слой GaP на подложке кремния не является псевдоморфным. Возникновение дислокаций вследствие образования антифазных областей на начальных стадиях эпитаксии, вероятно, приводит к частичной релаксации упругих напряжений эпитаксиального слоя. В результате постоянная решетки эпитаксиального слоя GaP приближается к постоянной решетки механически ненапряженного слоя GaP.

Формирование малодислокационного буферного слоя GaP на Si позволяет в дальнейшем перейти к выращиванию гетероструктур твердых растворов GaPN(As) на его поверхности.

При формировании слоя GaP на подложке кремния *p*-типа проводимости в подложке естественным образом создается *p–n*-переход между подложкой Si *p*-типа и приповерхностным слоем Si *n*-типа проводимости, который возникает в результате диффузии атомов фосфора в подложку в процессе эпитаксиального роста GaP. Используя данный *p–n*-переход, можно сформировать фотоэлектрический преобразователь Si/GaP с *p–n*-переходом в кремнии и широкозонным окном *n*-GaP. Для изучения этого *p–n*-перехода был выращен образец на кремниевой подложке *p*-типа проводимости, состоящий из зародышевого слоя GaP и слоя *n*-GaP толщиной 200 нм.

Вольт-амперная характеристика гетероструктуры такого фотоэлектрического преобразователя Si/GaP с нанесенными индиевыми контактами, без просветляющего покрытия, при освещенности AM1.5 приведена на рис. 5.

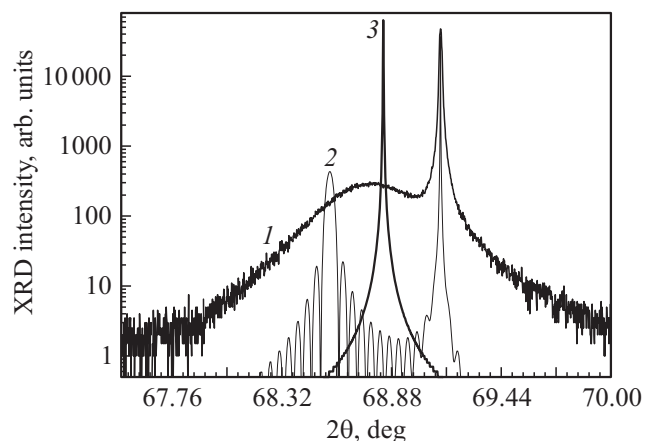


Рис. 4. Характерная рентгенодифракционная кривая качания около симметричного рефлекса Si(004) эпитаксиального образца с зародышевым и буферным слоем GaP на подложке кремния (1), расчетная кривая псевдоморфного слоя GaP на подложке кремния (2), рентгенодифракционная кривая качания GaP (3).

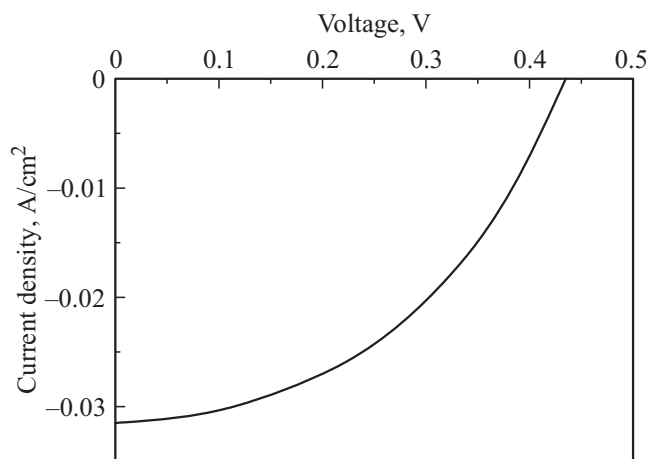


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика структуры фотоэлемента на основе Si/GaP при освещении от источника АМ1.5.

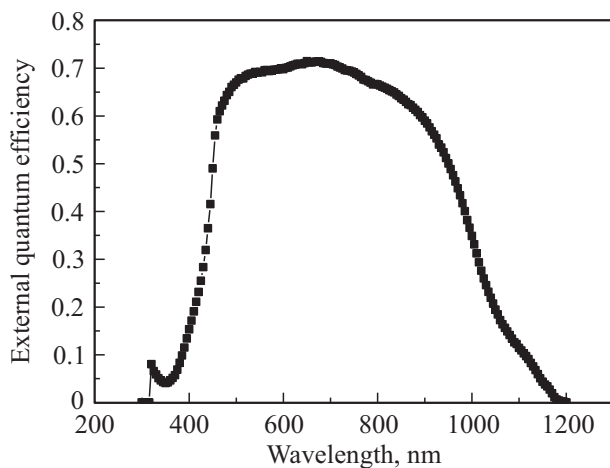


Рис. 6. Спектральная характеристика фотоэлемента на основе GaP/Si с нанесенным просветляющим покрытием.

Спектральная характеристика фотоэлектрического преобразователя Si/GaP без просветляющего покрытия показана на рис. 6. Максимальное значение внешней квантовой эффективности изготовленного преобразователя достигает 72%.

Относительно высокие значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания свидетельствуют о высоком структурном качестве полученного перехода и возможности использования такого перехода Si/GaP в качестве первого перехода многопереходного фотоэлектрического преобразователя на основе кремния, например, Si/GaP/GaPAsN/GaPN.

4. Заключение

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность создания монокристаллических малодислокационных буферных слоев GaP на подложке Si

методом МПЭ с использованием методики „эпитаксия с повышенной миграцией“ на стадии формирования зародышевого слоя. При этом наблюдается линейчатоптриховая структура картины ДБЭО и срыва роста не происходит.

При формировании слоя GaP на подложке кремния *p*-типа проводимости в подложке естественным образом создается *p-n*-переход между подложкой *p*-Si и приповерхностным слоем *n*-Si, который возникает в результате диффузии атомов фосфора в подложку в процессе роста GaP. Данный *p-n*-переход может быть использован в качестве первого перехода многопереходного фотоэлектрического преобразователя на основе кремния.

Список литературы

- [1] S.Y. Moon, H. Yonezu, Y. Furukawa, Y. Morisaki, S. Yamada, A. Wakahara. *Phys. Status Solidi A*, **204** (6), 2082 (2007).
- [2] А.В. Бабичев, А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, А.Ю. Егоров. *ФТП*, **48** (4), 518 (2014).
- [3] Y. Furukawa, H. Yonezu, A. Wakahara, S. Ishiji, S.Y. Moon, Y. Morisaki, *J. Cryst. Growth*, **300**, 172 (2007).
- [4] T. Nguyen Thanh, C. Robert, W. Guo, A. Letoublon, C. Cornet, G. Elias, A. Ponchet, A. Rohel. *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 053 521 (2012).
- [5] А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, М.С. Соболев, А.Ю. Егоров. *ФТП*, **48** (3), 407 (2014).
- [6] H. Yonezu, Y. Furukawa, A. Wakahara. *J. Cryst. Growth*, **310**, 4757 (2008).
- [7] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 666 (1986).
- [8] T. Tsuji, H. Yonezu, M. Yokozeki, Y. Takagi, Y. Fujimoto, N. Ohshima. *Jpn. J Appl. Phys.*, **36** (9A), 5431 (1997).
- [9] J.F. Geisz, J.M. Olson, D.J. Friedman, K.M. Jones, R.C. Reedy, M.J. Romero. *31th IEEE PVSC* (2005) p. 695.
- [10] Y. Horikoshi, H. Yamaguchi, T.S. Rao, S. Ramesh, N. Kobayashi. *AIP Conf. Proc.*, **227**, 29 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Molecular beam epitaxial growth of GaP on Si substrate

M.S. Sobolev, A.A. Lazarenko, E.V. Nikitina, E.V. Pirogov, A.S. Gudovskikh, A.Yu. Egorov

St. Petersburg Academic University,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The possibility of creating single-crystal GaP buffer layers on Si substrate by molecular-beam epitaxy is shown. When forming GaP layer on silicon substrate naturally *p-n*-junction is created between the *p*-Si substrate and near-surface layer of *n*-Si, which occurs as a result of diffusion of phosphorus in the substrate during epitaxial growth GaP. This *p-n*-junction may be used for silicon-based multijunction solar cells.