

Твердые растворы $(C_2^{IV})_{1-x}(A^{III}B^V)_x$, полученные из ограниченного объема оловянного раствора–расплава

© Б. Сапаев, М.С. Саидов, А.С. Саидов[¶], С.Ж. Каражанов

ФТИ НПО „Физика — Солнце“ Академии наук Республики Узбекистан,
700084 Ташкент, Узбекистан

(Получена 30 июля 2003 г. Принята к печати 17 октября 2003 г.)

Приводятся теоретические предпосылки образования непрерывного ряда твердых растворов замещения с позиции учета обобщенных моментов, разности валентности и ковалентных радиусов исходных компонентов. На основе этих исследований разработана технология получения из оловянного раствора–расплава методом принудительного охлаждения эпитаксиальных слоев $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ ($0 \leq x \leq 0.96$) и $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) на кремниевых подложках. Исследованы распределение компонентов по толщине слоев $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$, $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$, фоточувствительность и вольт-амперные характеристики гетероструктур $Si-(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ и $Si-(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$. Анализ результатов рентгеновских исследований и фотоэлектрических свойств полученных эпитаксиальных слоев твердых растворов указывает на структурное совершенство выращенных твердых растворов $(C_2^{IV})_{1-x}(A^{III}B^V)_x$.

1. Введение

Исследование процесса жидкофазной эпитаксии, свойств получаемых эпитаксиальных пленок в целях расширения ассортимента и удешевления полупроводниковых материалов и изготовления структур с новыми свойствами, пригодных для приборов современной микро- и оптоэлектроники, остается одной из актуальных задач полупроводникового материаловедения и фотоэлектроники. Поэтому весьма перспективным является исследование возможности выращивания соединений $A^{III}B^V$ и эпитаксиальных слоев их твердых растворов на более дешевых подложках, таких как моно- и поликристаллический Si, с использованием метода жидкофазной эпитаксии. Соединения $A^{III}B^V$ и их твердые растворы являются самыми приемлемыми материалами в полупроводниковом приборостроении, при изготовлении солнечных элементов с высоким КПД, инжекционных GaAs-лазеров и GaP-светодиодов видимого диапазона. Область применения этих полупроводников можно значительно расширить, используя их твердые растворы $(C_2^{IV})_{1-x}(A^{III}B^V)_x$, благодаря возможности контролируемого изменения ширины запрещенной зоны, а также отдельных свойств, сохраняя при этом постоянными другие.

Возможности практического применения твердых растворов на основе элементов IV группы и соединений $A^{III}B^V$, их гетероструктур еще полностью не выявлены, и требуется дальнейший поиск, направленный на повышение чистоты материалов и выяснение поведения примесей, а также на достижение высокого кристаллического качества. В связи с этим проведение систематических теоретических и экспериментальных исследований условий выращивания эпитаксиальных слоев широкозонных твердых растворов $(C_2^{IV})_{1-x}(A^{III}B^V)_x$ и получение на их основе гетероструктур с заданными свойствами является актуальной задачей.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований свойств структур $Si-(C_2^{IV})_{1-x}(A^{III}B^V)_x$.

2. Методика

2.1. Условия образования непрерывного ряда твердых растворов в многокомпонентных системах

Для растворимости многокомпонентных систем автором работы [1] была предложена формула

$$C'_{Ni} = \frac{C''_{Ni} \exp[-(1/kT)(a\Delta Z_i + b\Delta r_i)]}{1 + \sum_{i=1} \{ \exp[-(1/kT)(a\Delta Z_i + b\Delta r_i)] - 1 \} C''_{Ni}}, \quad (1)$$

которая для двухкомпонентных систем, когда $i = 1$, имеет вид

$$C'_{N1} = \frac{C''_{N1} \exp[-(1/kT)(a\Delta Z_1 + b\Delta r_1)]}{1 + \{ \exp[-(1/kT)(a\Delta Z_1 + b\Delta r_1)] - 1 \} C''_{N1}}, \quad (2)$$

где

$$\Delta Z_i = Z_i - Z_j, \quad \Delta r_i = r_i - r_j. \quad (3)$$

В (1)–(3) C'_{Ni} и C''_{Ni} — мольные доли фаз (') и (''), Z_i — валентность, r_i — ковалентный радиус атомов компонента i ; k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, a и b — некоторые константы, определяемые экспериментально; индекс j относится к растворителю.

Согласно (2), чем меньше $|\Delta Z_1|$ и $|\Delta r_1|$, тем больше растворимость компонента 1. Если компоненты системы — двойные соединения типа A_2 , AB , CD (A, B — элементы IV группы, CD — III–IV, II–VI и I–VII), то

$$\Delta Z_i = (Z_A + Z_B) - (Z_C + Z_D), \quad (4)$$

$$\Delta r_i = (r_A + r_B) - (r_C + r_D). \quad (5)$$

[¶] E-mail: amin@physic.uzsci.net

Параметры компонентов гипотетических твердых растворов

CD	A ₂ , AB		Si ₂	SiGe	SiSn
	E _g , эВ		1.08	< 1.08	< 1.08
	E _g , эВ	R _A +R _B , Å			
		R _C +R _D , Å	2.34	2.39	2.57
AlP	2.42	2.36	-0.02	0.03	0.21
GaP	2.25	2.36	-0.02	0.03	0.21
InP	1.34	2.54	-0.20	-0.15	0.03
AlAs	2.16	2.44	-0.10	-0.05	0.13
GaAs	1.45	2.44	-0.10	-0.05	0.13
AlSb	1.60	2.62	-	0.23	-0.05
GaSb	0.79	2.62	-	0.23	-0.05
InSb	0.18	2.80	-	-	-0.23
ZnS	3.54	2.35	-0.01	0.04	0.22
ZnSe	2.80	2.45	-0.11	-0.06	0.12
ZnTe	2.30	2.63	-	-	0.06
CdS	2.48	2.52	-0.18	-0.13	0.05
CdSe	1.85	2.62	-	-	-0.05
CdTe	1.47	2.80	-	-	-0.23

Примечание. Значения Δr приведены в Å.

Обобщая экспериментальные данные, согласно которым непрерывный ряд твердых растворов образуется на основе элементарных металлов [2] и двойных полупроводниковых соединений [3], если их компоненты имеют одинаковые типы кристаллических решеток и химических соединений, а разность радиусов их атомов или молекул не превышает 15%, используя (4) и (5), автор работы [1] предлагал следующие условия образования непрерывных твердых растворов замещения двойных соединений:

$$\Delta Z = 0, \quad (6)$$

$$\Delta r = (r_A + r_B) - (r_C + r_D) < 0.1(r_A + r_B). \quad (7)$$

В таблице представлены некоторые соединения типа III-V, II-VI и кремнийсодержащие соединения IV₂, IV-IV, значения их запрещенных зон (E_g), суммы радиусов атомов элементов ($R_A + R_B$, $R_C + R_D$), а также величины Δr , удовлетворяющие условию (7). Как видно, Si₂, SiGe могут образовывать приблизительно в 14 случаях непрерывный ряд твердых растворов с соединениями III-V и II-VI.

2.2. Экспериментальная установка и методика выращивания

Изготовлены два типа непрерывных твердых растворов, $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ и $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$, и исследованы их свойства. Растворимость определялась методом измерения потери веса кристалла полупроводника после достижения насыщения жидкой фазы в атмосфере водорода, очищенного палладием. В работе [4] определялось влияние некоторых элементов на растворимость кремния в олове. В развитие этого направления

в настоящей статье приводятся результаты изучения влияния третьего компонента на растворимость кремния, фосфида галлия и арсенида галлия в олове и в оловянных растворах, содержащих GaP, GaAs, GaSb, Sb, при различных температурах. Измерение температуры осуществлялось хромель-алюмелевой термопарой. Пластинки полупроводникового материала (GaP, GaAs и Si), прикрепленные к специальному графитовому держателю, опускались в расплав. Кристалл извлекался из расплава после насыщения расплава при заданной температуре, и измерением потери веса вычислялась растворимость материала. Измерение веса проводилось с помощью весов ВЛР-200 с точностью 0.05 мг. Держатель и тигель изготавливались из спектрально чистого графита. Используемые материалы имели чистоту не менее 99.999%.

Эпитаксиальные слои твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$, выращивались на поликристаллических кремниевых подложках диаметром 20 мм. Для выращивания слоев твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ использовались монокристаллические кремниевые подложки диаметром 20 и 40 мм. Нами был использован реактор вертикального типа с горизонтально расположенными подложками (рис. 1). В этом случае рост эпитаксиальных пленок происходит из малого объема раствора-

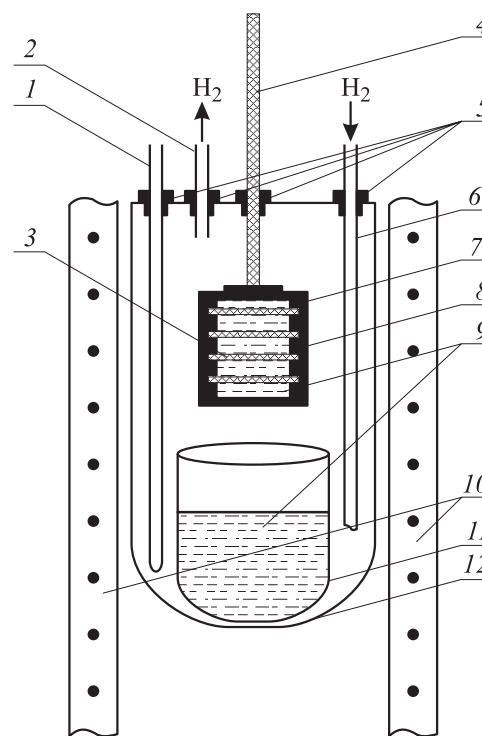


Рис. 1. Схема установки для выращивания твердых растворов из ограниченного объема раствора-расплава. 1 — кварцевая трубка для термопары; 2 — выход H₂; 3 — кремниевые подложки; 4 — штук с держателем образца; 5 — болты для герметизации; 6 — вход H₂; 7 — графитовая кассета; 8 — графитовая прокладка; 9 — раствор-расплав; 10 — электроды; 11 — кварцевый стакан; 12 — кварцевая камера.

расплава, ограниченного двумя подложками. Это соответствует требованиям максимальной экономичности, т.е. процесс эпитаксии осуществляется с минимальным количеством раствора–расплава. Рост проводился в атмосфере очищенного палладием водорода. При этом сначала в реакторе создается вакуум до остаточного давления 10^{-2} Па, затем поступает очищенный водород. В течение 10–15 мин водород пропускается через реактор, после этого начинается процесс нагревания. Когда температура доходит до определенного значения, система переключается в автоматический режим. В течение 30–40 мин производится гомогенизация раствора–расплава. Потом подложки приводятся в контакт с раствором–расплавом. В начальный момент роста из раствора–расплава происходит кристаллизация Si в соответствии с диаграммой состояния и коэффициентом распределения, поскольку при температуре эпитаксии раствор является насыщенным по отношению к Si. При более низких температурах создаются условия для выращивания твердых растворов $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$, $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$, т.е. при этих температурах раствор–расплава становится пересыщенным кремнием, арсенидом галлия или фосфидом галлия.

3. Результаты

3.1. Исследование условий формирования непрерывных твердых растворов

К настоящему времени экспериментально нами были получены твердые растворы $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$, $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$, $(Si_2)_{1-x}(ZnS)_x$, $(Sn_2)_{1-x}(InSb)_x$, $(Ge_2)_{1-x}(InP)_x$. Найденные значения растворимости GaP, GaAs и Si в олове при 600–1000°C находятся в хорошем согласии с известными данными [5,6]. Из температурной зависимости растворимости кремния в растворе Sn + GaSb (1 мол%) следует, что при 850°C и выше наличие GaSb в расплаве олова увеличивает растворимость кремния, что, по-видимому, обусловлено разложением GaSb. Исследование влияния GaP, GaAs, GaSb, Sb на растворимость кремния в олове при 800°C показывает, что GaP, GaAs, GaSb увеличивают растворимость кремния, это относится и к Ga [4], тогда как Sb растворимость почти не изменяет.

3.2. Выращивание и свойства $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$

Для определения состава раствора–расплава предварительно были исследованы диаграммы состояний системы Si–GaAs–растворитель методом растворимости. При этом использовались литературные данные [5,7]. Технологическая цепочка выращивания эпитаксиальных пленок включает в себя обычные технологические операции [8]. Рост пленок твердых растворов $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ осуществлялся из ограниченного объема оловянного раствора–расплава в атмосфере водорода в температурном интервале 850–700°C. Под-

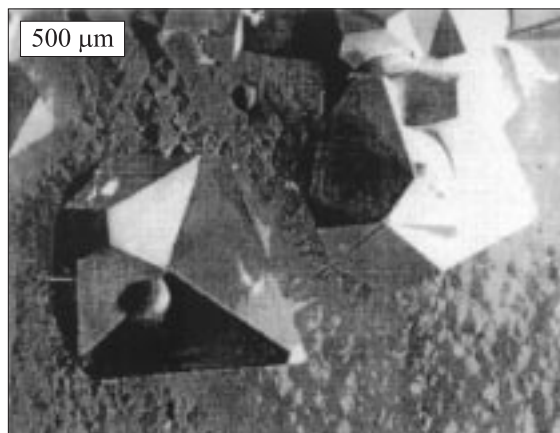


Рис. 2. Многогранники, выросшие на тонкой пленке при температуре $T_{cr} = 700^\circ\text{C}$.

ложками служили шайбы диаметром 20 мм и толщиной 350–400 мкм, вырезанные из слитков мелко- и крупнозернистого поликристаллического кремния *n*- и *p*-типов проводимости с удельным сопротивлением $\rho \approx 30$ и 0.1–3.0 Ом·см соответственно.

С целью установления зависимости параметров пленок $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ от условий роста все исследуемые образцы пленок были выращены при варьировании температуры начала кристаллизации и величины зазора δ между подложками, расположенными в горизонтальной плоскости. В некоторых случаях для получения зеркальной поверхности и улучшения смачиваемости в раствор–расплава добавляли алюминий в концентрации $\sim 0.1\%$ [8], в результате чего эпитаксиальные пленки, выращенные на подложках *p*-типа проводимости, образуют *p*–*n*-переход на границе с подложкой, а выращенные на подложках с проводимостью *n*-типа формируют изотипный *n*–*n*-переход.

Когда кристаллизация начиналась при температурах $T_{cr} \leq 700^\circ\text{C}$, структурные элементы пленки имели вид дендритных многогранных пирамид, а иногда просто многогранников (рис. 2), расположенных на подложке и прочно с ней соединенных. На подложке между дендритами местами имелись участки очень тонкой пленки (до 0.1–0.3 мкм). Если кристаллизация начиналась при температурах $T_{cr} > 800^\circ$, то структура пленок также была дендритной. В этом случае дендриты росли вместе с пленкой, а толщина пленки между дендритами составляла ~ 5 –10 мкм. С ростом температуры начала кристаллизации дендриты увеличиваются в размерах, доходя до верхней подложки (рис. 3), и соединяются с ней. Полученные при оптимальных условиях (температура начала кристаллизации T_{cr} , температура прекращения роста T_f и зазор между подложками δ) пленки твердых растворов имели гладкую и блестящую поверхность с узорами, повторяющими поликристаллическую структуру Si-подложки (рис. 4).

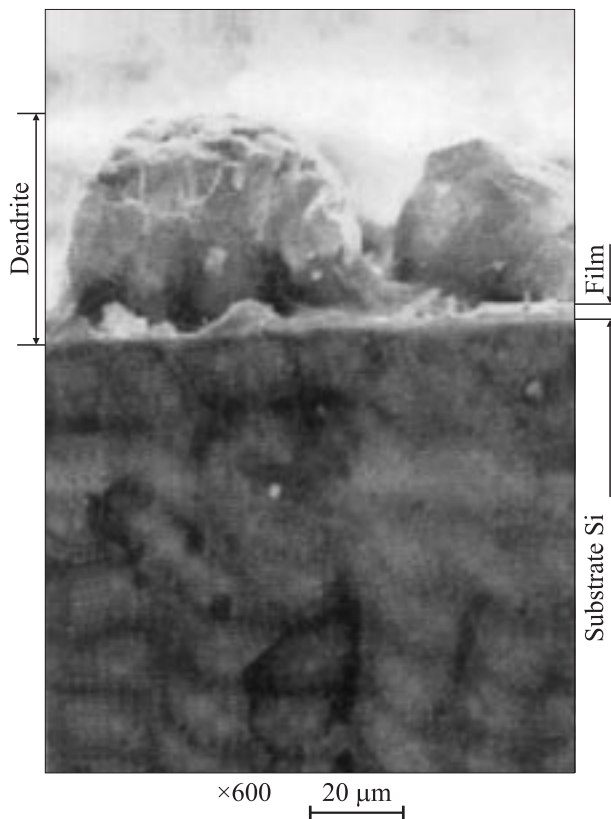


Рис. 3. Дендриты, выросшие при температуре $T_{cr} > 800^\circ\text{C}$. Изображение скола структуры $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$.

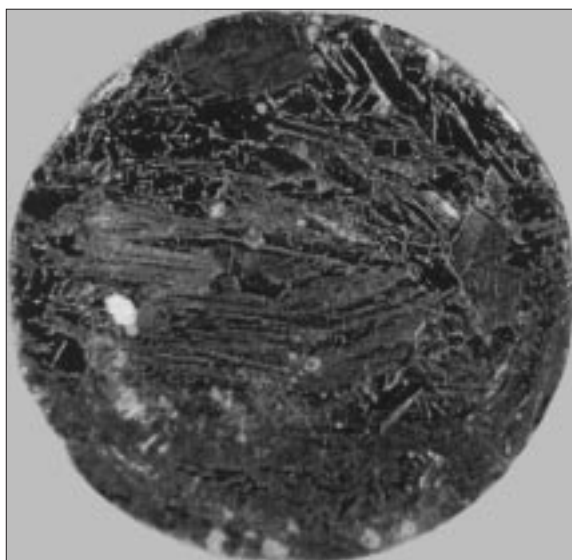


Рис. 4. Поверхность эпитаксиального слоя, выращенного при оптимальных условиях.

Исследования зависимости толщины и структуры пленок от скорости и начальной температуры роста показали, что при $T_{cr} < 700^\circ\text{C}$ выращивание пленок при скорости охлаждения выше 1.5 град/мин приводит к увеличению размеров дендритов. При этих условиях не происходит заметного улучшения параметров пленок. Сле-

дует отметить, что при $T_{cr} > 800^\circ\text{C}$ выращивание при скорости охлаждения более 1.0–1.2 град/мин оказалось нежелательным, так как в объеме раствора–расплава начинается объемная кристаллизация. Об этом свидетельствует появление дендритов, не связанных или слабо связанных с пленкой, которые легко отрываются от нее, иногда без разрушения поверхности пленки. Пленки, выращиваемые со скоростью ниже 0.5–0.75 град/мин, получаются почти без дендритов. Пленки, выращиваемые в интервале $T_{cr} = 700\text{--}800^\circ\text{C}$ при скорости охлаждения 0.75–1.0 град/мин, получаются более гладкими и зеркальными.

Методом рентгено-радиометрического анализа тонких слоев [9] были определены компонентный состав и толщины эпитаксиальных пленок. Характеристическое излучение Ga и As возбуждалось рентгеновским излучением источника ^{109}Cd , а характеристическое излучение Sn — γ -излучением источника ^{241}Am (рис. 5). Для регистрации характеристического излучения определяемого химического элемента применяли детектор $\text{Si}(\text{Li})$ с энергетическим разрешением 300 эВ и спектрометрическую аппаратуру с амплитудным анализатором АИ-1024-95-02. Состав твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ был определен путем сравнения интенсивностей характеристических линий химических элементов слоев с неизвестным и известным содержанием компонентов. Для рентгено-радиометрического анализа было взято несколько пластинок поликристаллического Si с эпитаксиальными слоями $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ различного состава.

Содержание химического элемента в эпитаксиальном слое определяли по формуле из [9]. Например, для As

$$C_{\text{As}} = \frac{I_{\text{As}} C_{\text{As}}^{\text{st}}}{I_{\text{As}}^{\text{st}}}, \quad (8)$$

где C_{As} , $C_{\text{As}}^{\text{st}}$ — содержание As в граммах в образце и эталоне соответственно; I_{As} , $I_{\text{As}}^{\text{st}}$ — интенсивности харак-

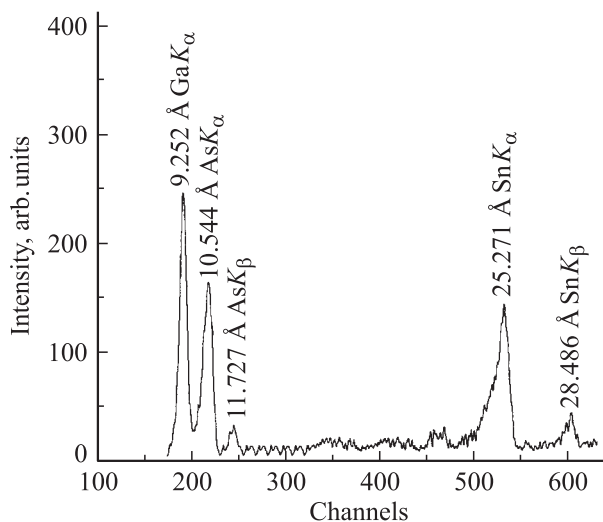


Рис. 5. Характеристическое излучение элементов Ga, As и Sn в образцах $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$.

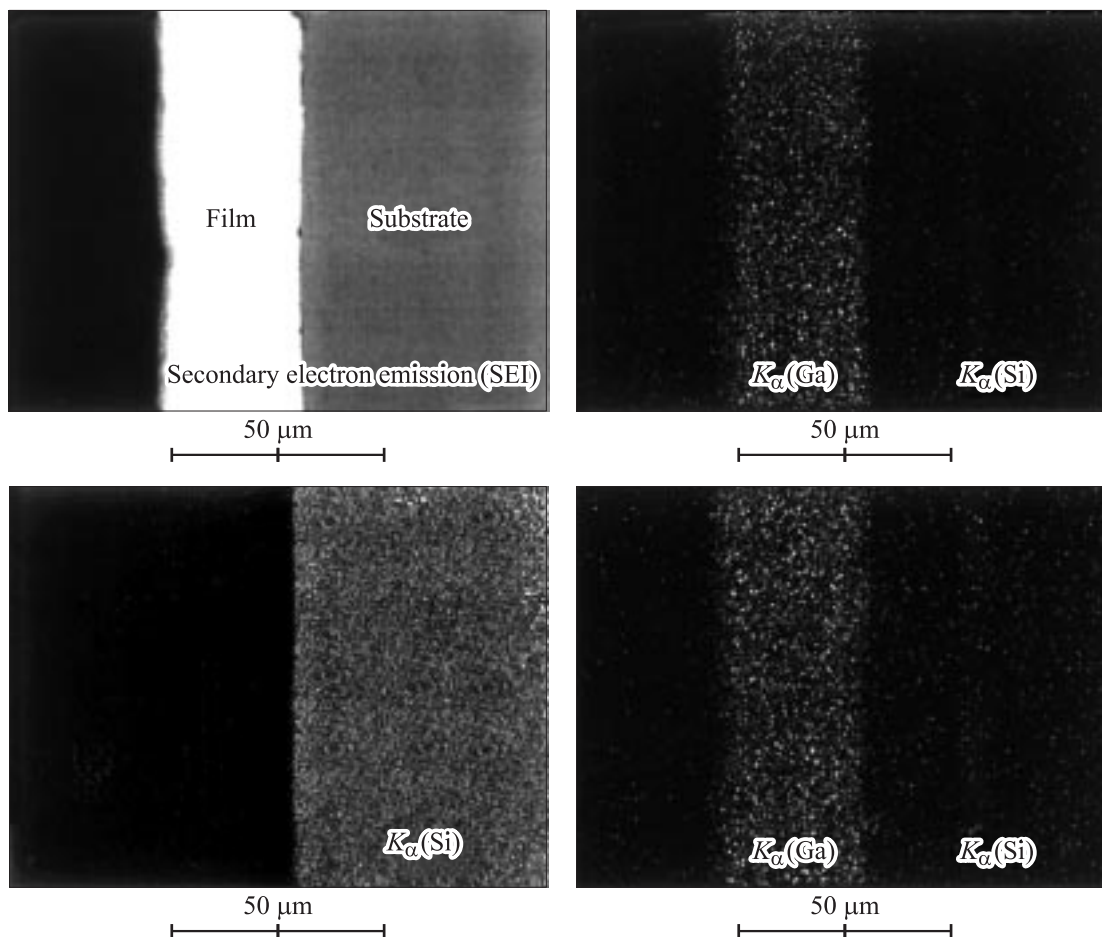


Рис. 6. Растровые картины, снятые со сколов структур $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ с помощью рентгеновского микроанализатора.

теристических линий в образце и эталоне. Процентное соотношение, характеризующее состав пленок, определялось по данным содержания элемента в граммах, и по нему оценивались плотность и толщина исследуемой пленки. Погрешность измеренных величин составляет не более 5%.

На рентгеновском микроанализаторе „Jeol“ JSM 5910 LV-Япон были проведены исследования химического состава по поверхности и по сколу выращенных эпитаксиальных слоев $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$. Результаты исследований по сколу (растровые картины) приведены на рис. 6. Анализ растровых картин поверхности слоев показал, что в полученных эпитаксиальных слоях твердых растворов макроскопические дефекты и металлические включения отсутствуют. Распределение компонентов как по поверхности эпитаксиального слоя, так и в объеме твердого раствора однородное.

Исследования степени структурного совершенства выращенных слоев производились методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3М. Напряжение и ток анода излучающего элемента составляли 30 кВ и 20 мА соответственно. Были выбраны специально выращенные образцы твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ с тонкими

слоями (толщина $d = 3-5$ мкм). Дифракционные спектры (рис. 7) получались при использовании отфильтрованного CuK_α -излучения с длинами волн $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) и $\lambda = 1.5443 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha 2}$) при отдельной записи рефлексов от одной и той же плоскости, что позволило увеличить точность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} (h, k, l — индексы Миллера). При достаточной разрешающей способности спектрографа линия K_α регистрируется в виде дублета $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. На рис. 7 четко наблюдается расщепление спектральной линии в дублет $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$.

Для определения параметров решетки кристалла регистрация выбранных рефлексов проводилась в режиме точечного сканирования с шагом $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$ и временем сканирования в каждой точке $\tau = 20$ с. Уравнение Вульфа-Брэгга имеет вид $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ (d_{hkl} — расстояние между атомными плоскостями системы с индексами hkl , θ — угол отражения рентгеновских лучей, или брэгговский угол, λ — длина волны используемого излучения), и тогда параметр решетки a вычисляется из выражения $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ [10]. Расчетная погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} в области углов $2\theta = 53-58^\circ$ для рефлекса (311) (рис. 7)

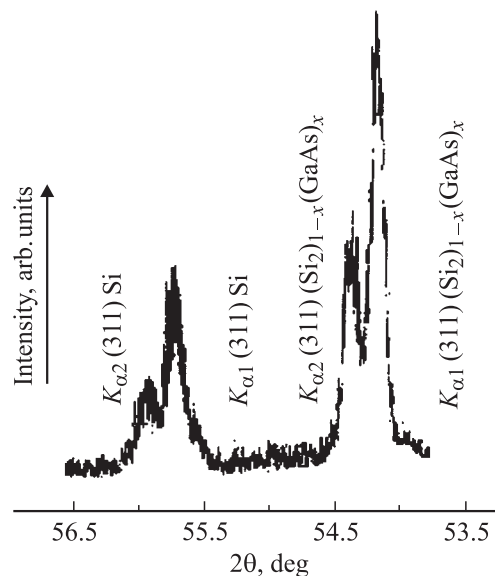


Рис. 7. Дифрактограмма гетероструктуры $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$.

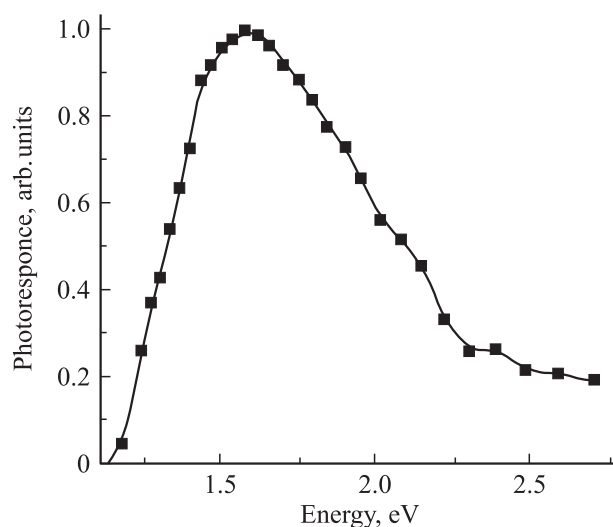


Рис. 8. Спектральная характеристика фоточувствительности структуры $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}\text{GaAs}_x$.

составляет $\sim 0.0001 \text{ \AA}$, что при определении параметра a дает ошибку $\Delta a \approx 0.0004 \text{ \AA}$. Для выращенных пленок была получена величина параметра решетки $a = 5.6519 \text{ \AA}$.

Отсутствие других пиков на дифрактограмме, а также появление дублета $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ свидетельствуют о хорошем кристаллическом качестве полученных эпитаксиальных слоев.

Были исследованы некоторые электрофизические параметры полученных эпитаксиальных слоев $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$. Холловские исследования и измерения удельного сопротивления четырехзондовым методом показали, что выращенные из оловянного раствора-расплава эпитаксиальные пленки $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ получают автолегированными с проводимостью n -типа и удельным сопротивлением $\rho \approx 0.5-1.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$;

подвижности электронов и дырок имеют значения $\mu_n \approx 800-1200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $\mu_p \approx 500-800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ соответственно. Исследовались также спектральная фоточувствительность и вольт-амперные характеристики полученных структур $p\text{-Si}-n\text{-(Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$. Следует отметить, что выпрямляющие свойства такой структуры сохраняются в интервале температур $T = 77-300 \text{ К}$ и механизм токопрохождения является сложным.

Изготовленные структуры $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ обладают фоточувствительностью в интервале длин волн $\lambda \approx 0.427-1.1 \text{ мкм}$ (рис. 8). Наличие фотоответа в области энергий $E \approx 1.1-1.4 \text{ эВ}$ связано с генерацией неравновесных носителей заряда в Si -подложке и эпитаксиальной пленке $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$. При $E \approx 1.42-1.6 \text{ эВ}$ рост фототока объясняется генерацией неравновесных носителей заряда (ННЗ) в p - n -переходе структуры, а также в прилегающем к нему GaAs -слое (интервал энергий $E = 1.6-2.8 \text{ эВ}$). Часть ННЗ из слоя GaAs успевает дойти до p - n -перехода структуры и внести свой вклад в фототок. Другая часть ННЗ захватывается глубокими уровнями, выступающими в роли ловушек, в слое GaAs , и это приводит к возникновению дефицита амплитуды сигнала в диапазоне $\lambda \approx 0.427-0.77 \text{ мкм}$. Напряжение холостого хода и ток короткого замыкания структур без просветления имеют следующие значения: $V_{oc} \approx 0.80-0.83 \text{ В}$, $I_{sc} \approx 10-12 \text{ мА}/\text{см}^2$. Полученные результаты соответствуют литературным данным, относящимся к GaAs -структурам с p - n -гомопереходами, и сравнимы с данными для аналогичных структур, получаемых на монокристаллических GaAs -подложках.

Проведенные исследования показывают, что эпитаксиальные пленки твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$, выращенные на поликристаллических Si -подложках, могут быть использованы вместо аналогичных пленок на дорогостоящих подложках GaAs .

Таким образом, разработанная технология позволяет проводить синтез новых эпитаксиальных твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$, расширяющих материальную базу приборов современной электроники.

3.3. Выращивание и свойства гетероструктур $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$

Анализ растворимости Si и GaP в жидких металлах показал, что возможно применение в качестве растворителя олова, и в сочетании с относительно низкой температурой роста ($750-900^\circ\text{C}$) обеспечиваются условия, необходимые для образования твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$. Технологический процесс получения гетероструктур $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ из ограниченного объема раствора-расплава описан в работе [8].

Эпитаксиальные слои $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ имели n -тип проводимости, а толщина изменялась в интервале $15-30 \text{ мкм}$. По данным о распределении компонентов по толщине, полученным при помощи микроанализатора типа „Jeol“ JSM 5910 LV-Japan, содержание GaP в эпитаксиальном варизонном слое $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ увеличива-

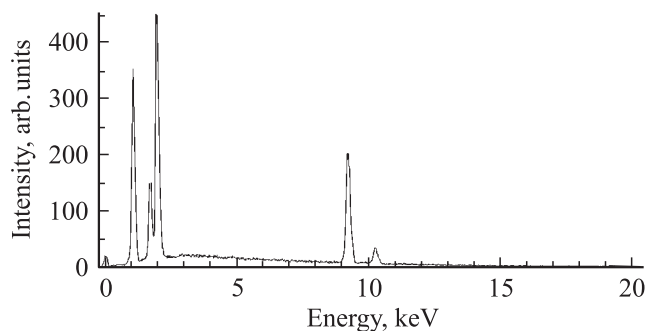


Рис. 9. Спектр, снятый с поверхности эпитаксиального слоя структуры $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ с помощью микроанализатора.

ется вдоль оси роста, на поверхности слоя достигаются концентрации Ga $\sim 48\%$ и P $\sim 52\%$. Были сняты интенсивности характеристического излучения компонентов с поверхности эпитаксиальных слоев, спектр приведен на рис. 9. Согласно растровым картинам, снятым на сколах структур (рис. 10), слои структурно совершенные, распределение компонентов вдоль границы раздела достаточно однородное. Детальный анализ показал, что компоненты по поверхности распределены также однородно. Гладкие эпитаксиальные слои получают при охлаждении раствора–расплава со скоростью 0.5–1.5 град/мин при зазоре $\delta = 0.75\text{--}1.0$ мм между двумя горизонтально расположенными подложками.

Наша методика выращивания эпитаксиальных слоев основана на принудительном охлаждении расплава со скоростью 0.5–5.0 град/мин. При выращивании пленки в режиме принудительного охлаждения отвод от последних кристаллизующихся слоев идет быстрее, чем отвод тепла от начальных слоев. С увеличением скорости охлаждения это различие увеличивается. В результате возникают термоупругие напряжения, сжимающие на глубине и растягивающие ближе к поверхности. Эти напряжения в свою очередь вызывают пластическую деформацию, трещинообразование и даже разрушение пленки.

В работе [11] приводятся причины образования дефектов: различие периодов решетки, термическое напряжение, градиент состава по толщине эпитаксиального слоя и наследование дефектов из подложки. Несоответствие параметров решеток для гетеропары Si–GaP, определяемое как [11]

$$f = \frac{(a_{\text{Si}} - a_{\text{GaP}})}{(1/2)(a_{\text{Si}} + a_{\text{GaP}})} 100\%, \quad (9)$$

незначительно (0.36%), поэтому напряжение, возникающее на гетерогранице за счет разности периодов решетки гетеропары подложка–(эпитаксиальный слой), исключается. Содержание химических компонентов меняется от нуля до единицы ($0 \leq x \leq 1$) плавно. Наследование дефектов от подложки тоже можно исклю-

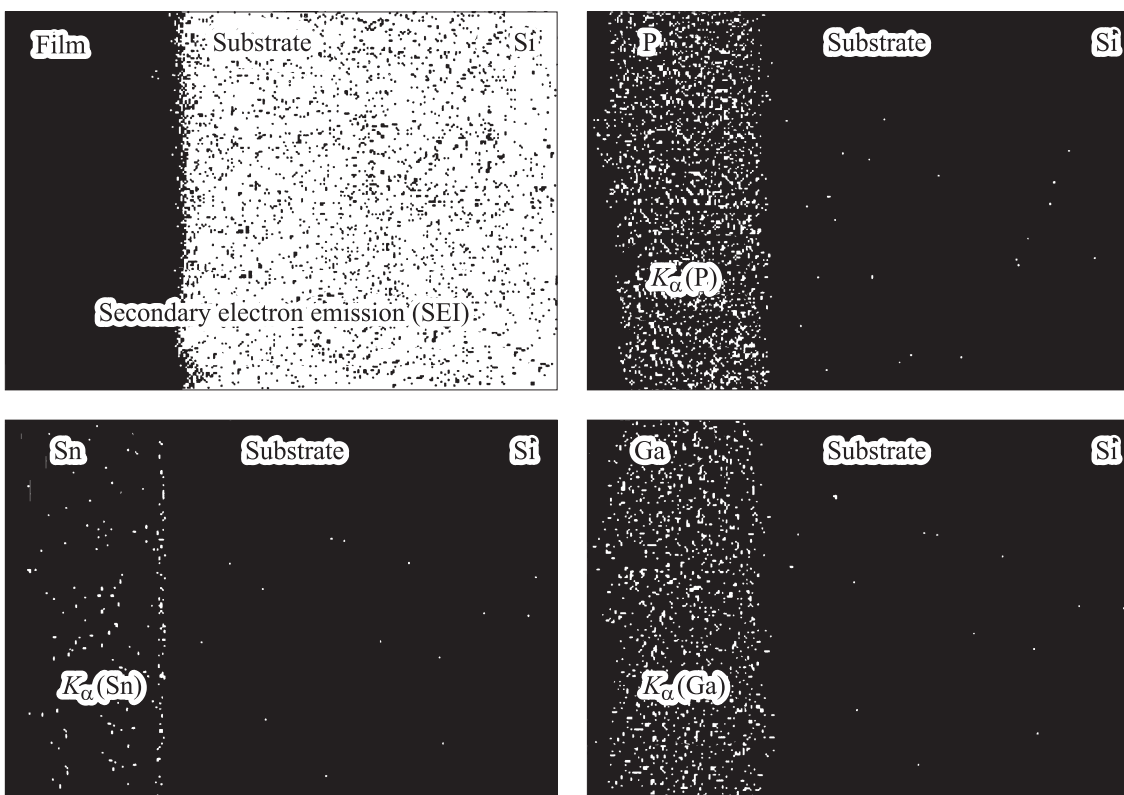


Рис. 10. Растровые картины, снятые со скола структур $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ с помощью микроанализатора.

чить путем выбора бездислокационных (совершенных по структуре) подложек. Основным источником напряжения, приводящим к дефектообразованию в исследуемой нами структуре $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$, является различие коэффициентов термического расширения твердого раствора и подложки ($5.8 \cdot 10^{-6}$ и $2.44 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ соответственно). Дополнительные причины могут возникать во время роста из-за несовершенства технологии наращивания. Этот факт также не исключен. Появление трещин зависит от толщины пленки и от химического состава твердых растворов. Подобное растрескивание слоев Ge в структурах Ge-Si и толстых слоев ZnSe, выращенных на Ge и GaAs, наблюдали в работах [12–14]. Напряжения, возникающие в пленке за счет разности коэффициентов термического расширения, оцениваются по формуле [15]

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{E}{1-\gamma} \Delta\alpha \cdot \Delta T, \quad (10)$$

где E — модуль Юнга, γ — коэффициент Пуассона, $\Delta\alpha$ — разность коэффициентов термического расширения, ΔT — разность температур выращивания и комнатной. С понижением температуры $\sigma_{\Delta\alpha}$ растет практически линейно, а пластичность кристаллов изменяется при этом экспоненциально, поэтому релаксация термического напряжения затруднена, что может привести к разрушению эпитаксиальных слоев [14]. С увеличением содержания GaP в эпитаксиальных слоях $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ коэффициент термического расширения слоя увеличивается, приближаясь к характерному для GaP. Однако при оптимальных толщинах роль коэффициента термического расширения уменьшается из-за постепенного перехода от Si к GaP в эпитаксиальном слое. Поэтому в нашем случае не наблюдается изгибов и трещин пленки.

Были проведены предварительные исследования электрических свойств выращенных твердых растворов. Омические контакты изготавливались с помощью состава Ga-In.

3.4. Вольт-амперная характеристика гетероперехода $p\text{-Si-n}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$

Темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетеропереходов $p\text{-Si-n}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$ регистрировались в прямом и обратном направлениях при комнатной температуре (рис. 11). Существует множество теоретических моделей ВАХ гомо- и гетеропереходов. Известно, что электрические характеристики $p\text{-n}$ -перехода при прямом смещении зависят от высоты потенциального барьера V_d и удельного сопротивления полупроводников. Независимо от теоретической модели, выбираемой для описания ВАХ, прямой ток J_{di} растет экспоненциально по закону $J_{di} \propto \exp(qV_b/kT) - 1$ при повышении напряжения смещения V_b . Величина потенциального барьера V_d , определенная путем экстраполяции линейного участка ВАХ, в нашем случае составляла $V_d \approx 0.5$ В.

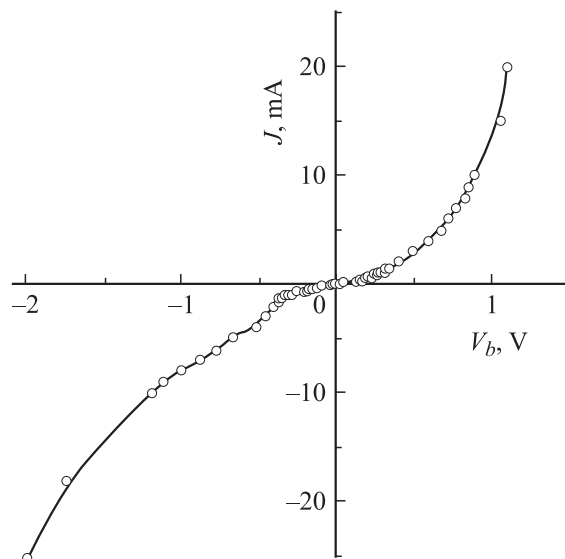


Рис. 11. Темновая ВАХ гетероструктуры $p\text{-Si-n}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$.

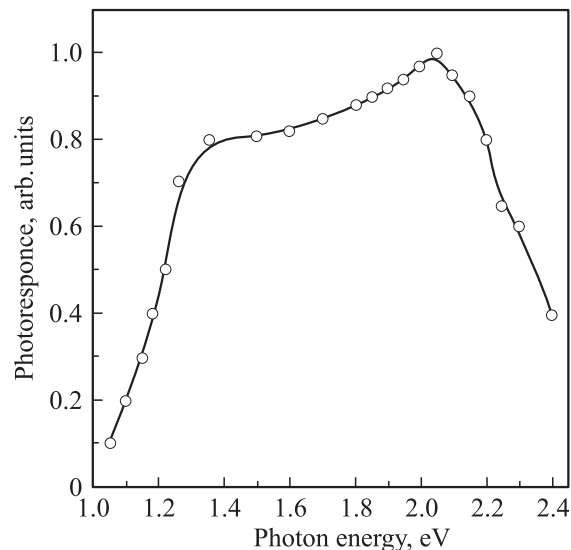


Рис. 12. Спектральная зависимость фотоотклика гетероструктуры $p\text{-Si-n}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$.

Дальнейшее увеличение тока с ростом V_b определяется физическими процессами, происходящими в объеме полупроводника.

На обратной ветви ВАХ нетрудно заметить три характерных участка, соответствующих интервалам напряжений $V_b = 0-0.3$ В, $V_b = 0.3-1.25$ В, $V_b > 1.25$ В. В первом из них, относящемся к малым напряжениям, обратный ток с увеличением напряжения смещения слабо растет, примерно по закону $J = BV_b^n$, где B — константа, $n < 1$. Во втором интервале наблюдается значительное увеличение тока. При более высоких напряжениях наступает ударная ионизация в объеме $p\text{-n}$ -гетероперехода, приводящая к мягкому электрическому пробую.

Наблюдаемое увеличение тока J во втором интервале, по всей видимости, связано с развитием процессов ударной ионизации не в объеме, а в области, прилегающей к p - n -гетеропереходу.

3.5. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов $Si-(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$

На рис. 12 приведена спектральная зависимость фотоотклика гетеропереходов. Гетеропереходы освещались перпендикулярно плоскости p - n -перехода. Исследования показывают, что спектральная зависимость имеет вид широкого максимума при $T = 290$ К в области энергий фотонов $1.32 \leq h\nu \leq 2.1$ эВ, т.е. при энергиях между запрещенными зонами Si и GaP. Анализ показывает, что фотоотклик в основном обусловлен генерацией носителей с примесных центров, лежащих в обедненной области p - n -перехода, прилегающей к Si-подложке.

4. Заключение

Выращены варизонные эпитаксиальные слои $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ и $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$. Показано, что выращивание пленок $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ возможно на поликристаллических Si-подложках вместо дорогостоящих GaAs-подложек. Возможность последующего выращивания на таких слоях твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ открывает перспективы их использования при разработке высокоэффективных каскадных солнечных элементов на Si-подложках. Варьируя состав твердых растворов $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$ можно изменять ширину запрещенной зоны, что позволяет их использовать для изготовления оптоэлектронных приборов, охватывающих широкий спектральный диапазон.

Список литературы

- [1] М.С. Саидов. Гелиотехника, № 5–6, 57 (1997).
- [2] Я.С. Уманский, Б.Н. Финкельштейн и др. *Физическое металловедение* (М., Metallurgizdat, 1955) с. 122.
- [3] Л.И. Марина, А.Я. Нашельский, Л.И. Колесник. *Полупроводниковые фосфиды A^3B^5 и твердые растворы на их основе* (М., Metallurgia, 1974) с. 45.
- [4] М.С. Саидов, И. Шукуров. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **8** (2), 2077 (1972).
- [5] В.М. Андреев, Л.М. Долгинов, Д.Н. Третьяков. *Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов* (М., Сов. радио, 1975).
- [6] С.Д. Thurmond. J. Phys. Chem. Sol., **28** (11), 2257 (1967).
- [7] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов* (М., Metallurgizdat, 1962).
- [8] Б. Сапаев, А.С. Саидов, У.Т. Давлатов. Вестн. Гуллистанского гос. ун-та, № 1, 50 (2001).
- [9] С.В. Мамиканян. *Аппаратура и методы флуоресцентного рентгено-радиометрического анализа* (М., Атомиздат, 1976).

- [10] Е.Ф. Вегман, Ю.Г. Руфанов, И.Н. Федорченко. *Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография* (М., Metallurgia, 1990).
- [11] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. *Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников* (М., Metallurgia, 1985).
- [12] A.K. Riben, B.L. Feucht, W.G. Oldham. J. Electrochem. Soc., **113** (3), 245 (1966).
- [13] H.J. Howel, A.G. Milnes. J. Electrochem. Soc., **116** (6), 843 (1969).
- [14] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [15] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Кристаллография, **22** (2), 431 (1977).

Редактор Л.В. Шаронова

$(C_2^V)_{1-x}(A^{III}B^V)_x$ solid solutions obtained from a bounded tin melt-solution

B. Sapaev, M.S. Saidov, A.S. Saidov, S.J. Karazhanov

Physical-Technical Institute, Scientific-Production Corporation „Physics-Sun“, Academy of Sciences of Uzbekistan“, 700084 Tashkent, Uzbekistan

Abstract The paper presents theoretical considerations of obtaining substitutional continuous solid solutions taking into account generalized moments, the difference between the valence and the covalence radii of the initial components. On the base of the investigation, a technology of obtaining $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ ($0 \leq x \leq 0.96$) and $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) epitaxial layers on silicon substrates has been developed (from the tin melt-solution by a compulsory cooling). The thickness distribution of the components of $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$, $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$ layers, the photosensitivity and current-voltage characteristics of Si- $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ and Si- $(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$ heterostructures have been investigated. The analyses of the X-ray investigation and photoelectrical properties of the epitaxial layers show structural perfection of $(C_2^V)_{1-x}(A^3B^5)_x$ solid solutions.