

06

## Исследования структурных и электронных свойств слоев InP, сформированных методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения на Si-подложке с подслоем GaP

© А.С. Гудовских<sup>1,2</sup>, А.И. Баранов<sup>1</sup>, А.В. Уваров<sup>1</sup>, Е.А. Вячеславова<sup>1</sup>, А.А. Максимова<sup>1,2</sup>,  
Д.А. Кириленко<sup>3</sup>, Г.Е. Яковлев<sup>2</sup>, В.И. Зубков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gudovskikh@spbau.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 4 января 2025 г.

Принято к публикации 10 января 2025 г.

Проведены исследования структурных и электронных свойств слоев InP и границы раздела GaP/InP, сформированных методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения на Si-подложке. При росте InP на Si-подложке с подслоем GaP (20 nm) наблюдается резкая граница раздела InP/GaP и сохранение свойств границы раздела GaP/Si. Измерения профилей концентрации носителей заряда с помощью электрохимического вольт-фарадного профилирования для InP/GaP/Si-гетероструктуры позволили провести оценку величины разрыва зон  $\Delta E_C$  на границе GaP/InP, составляющей  $0.55 \pm 0.05$  eV.

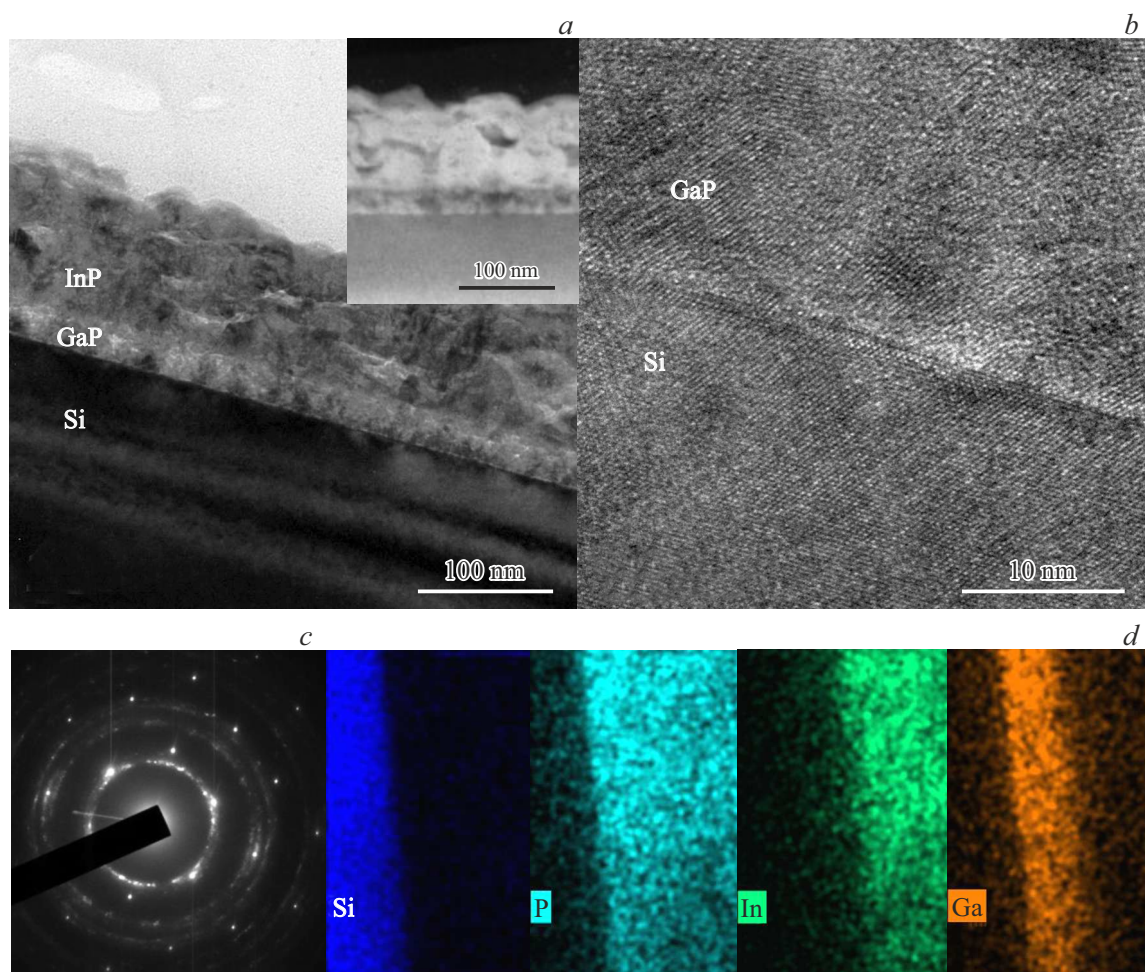
**Ключевые слова:** фосфид индия, фосфид галлия, интерфейс, атомно-слоевое осаждение.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60226.20200

Формирование многослойных структур на основе соединений  $A^3B^5$  на кремниевой подложке представляет большой интерес для создания новых оптоэлектронных приборов, таких как светоизлучающие, фотоприемные и фотопреобразовательные структуры. Для формирования буферного слоя, выращиваемого на кремнии, оптимальным кандидатом среди бинарных соединений  $A^3B^5$  является GaP, обладающий наименьшим рассогласованием постоянной кристаллической решетки. Однако для формирования фотоактивных слоев необходимо использовать прямозонные соединения или многослойные структуры. В частности, используются квантово-размерные структуры на основе комбинации слоев InP и GaP. Для таких периодических структур InP/GaP на подложках GaAs была ранее показана возможность варьирования ширины запрещенной зоны в диапазоне от 1.65 до 2 eV в зависимости от количества периодов и толщин слоев [1,2]. Формирование квантовых ям и квантовых точек InP/GaP на подложках кремния представляет большой интерес для создания излучающих структур, интегрированных с кремниевой электроникой [3–7]. С другой стороны, микрокристаллические слои InP, обладающие достаточно высокими значениями времени жизни носителей заряда, сформированные на кремнии, представляют интерес для создания фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии в качестве фотоактивного слоя однопереходных [8,9] или tandemных структур при формировании твердых растворов GaInP или короткопериодных InP/GaP-сверхрешеток [10]. Для применения в фотоэлектрических преобразователях солнечного

излучения технология формирования таких устройств должна обеспечивать возможность широкомасштабного производства с минимальными энергозатратами, что может быть обеспечено использованием тонкопленочной технологии синтеза при сравнительно низких температурах. Ранее была продемонстрирована возможность роста слоев InP и многослойных InP/GaP-гетероструктур с помощью метода плазмохимического атомно-слоевого осаждения при температуре 380 °C. Однако в этом случае при росте InP на Si наблюдалась деградация границы раздела InP/Si, на которой с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения наблюдались ямки на поверхности кремния, формируемые в результате травления Si в процессе роста слоя InP [10]. В настоящей работе проведены исследования свойств границ раздела при плазмохимическом росте слоев InP на Si-подложке с предварительно осажденным подслоем GaP. Данная конфигурация представляет большой практический интерес, так как в реальных приборных структурах на поверхности Si должен быть сформирован слой широкозонного окна к Si или потенциального барьера к InP. При этом следует заметить, что плазмохимический рост GaP на кремнии и гетерограница GaP/Si изучены достаточно хорошо [11,12] и, следовательно, наибольший интерес представляет граница раздела InP/GaP.

В работе слои GaP и InP формировались методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения на подложках монокристаллического Si с ориентацией (100) *n*-типа проводимости с концентрацией  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Непосредственно перед осаждением Si-подложки обрабаты-



**Рис. 1.** Микрофотографии сечения GaP/InP-структуры на Si (a), полученные с помощью ПЭМ и HAADF-STEM (на вставке), границы раздела Si/GaP (b), изображение дифракции электронов (c) и карты распределения основных элементов, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (d).

лись в 10% водном растворе HF для снятия естественного окисла и обеспечения водородной пассивации. Сначала на поверхность Si проводилось осаждение подслоя GaP, а потом осуществлялся рост слоя InP. Процесс осаждения проводился на установке Oxford Plasmalab System 100 PECVD при температуре 380 °C и давлении 350 mTorr. В качестве источника In и Ga использовались триметилиндий (TMI) и триметилгаллий (TMG) соответственно, а в качестве источника фосфора — фосфин (PH<sub>3</sub>). Послойный рост обеспечивался за счет последовательного проведения следующего цикла: разложение PH<sub>3</sub> в плазме высокочастотного (13.56 MHz) разряда с плотностью мощности 90 mW/cm<sup>2</sup>; продувка с использованием Ar; термоактивированная поверхностная реакция металлоорганических соединений (TMI или TMG); продувка с использованием Ar. Поджиг плазмы осуществлялся только на шаге осаждения фосфора. Толщина формируемого слоя GaP в процессе цикла равна  $0.10 \pm 0.01$  nm, а толщина InP, формируемого за один цикл, составляет  $0.17 \pm 0.01$  nm. Общая толщина

слоя GaP составила 20 nm, а слоя InP — 100 nm. Дополнительно проводилось осаждение InP на полуизолирующую подложку InP для независимого проведения измерения концентрации носителей заряда.

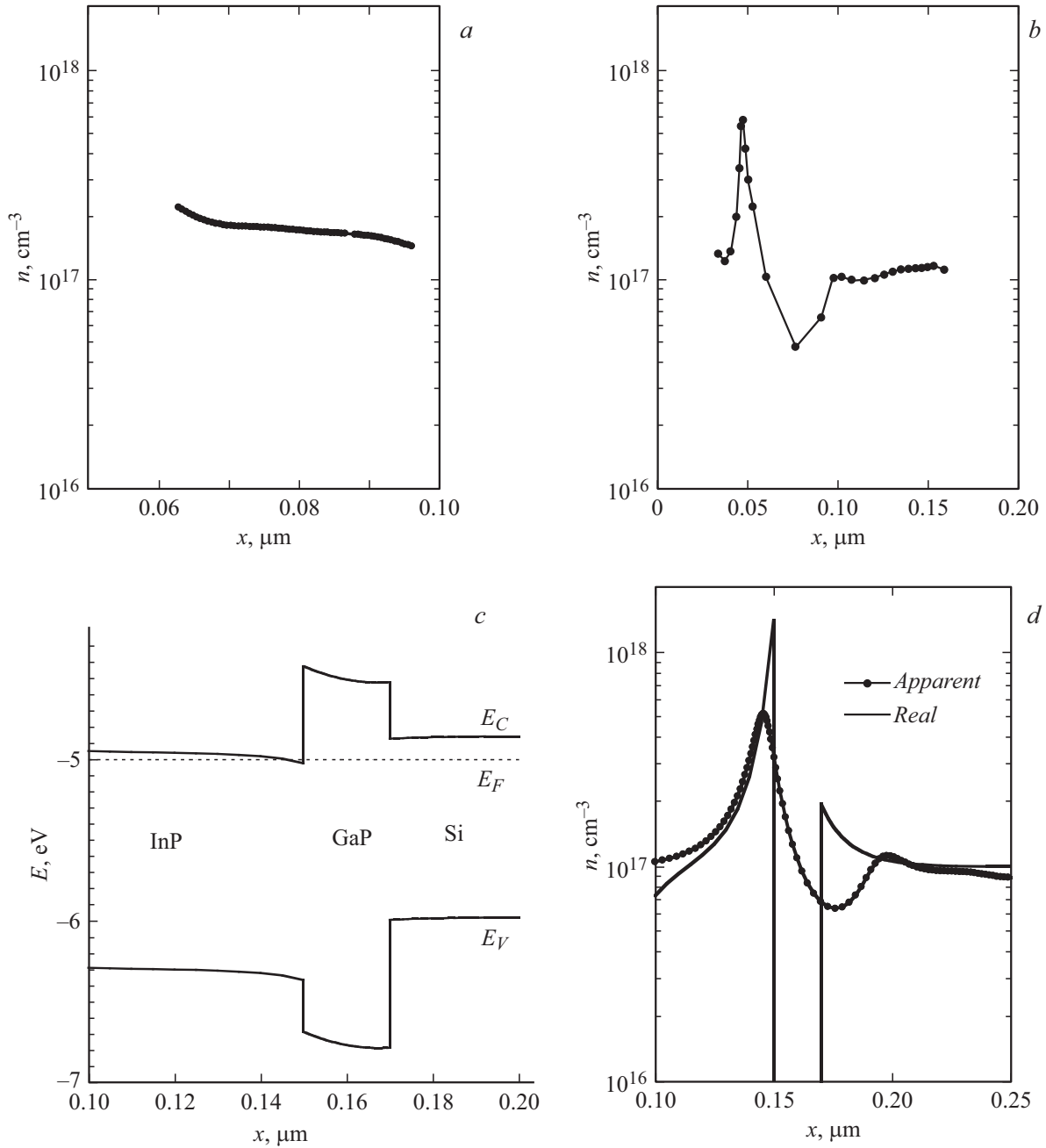
Структурные свойства гетероструктур исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп Jeol JEM-2100F), а также спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием лазера на длине волны 532 nm (спектрометр EnSpectr R532). Согласно результатам ПЭМ, представленным на рис. 1, слои GaP, согласованные по параметру кристаллической решетки с Si, демонстрируют начальный эпитаксиальный рост с переходом в микрокристаллическую структуру. Как показывают исследования с помощью высокоугловой кольцевой темнопольной растровой просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM) (вставка на рис. 1, a) и ПЭМ высокого разрешения (рис. 1, b), граница раздела Si/GaP ровная, поверхность кремния не содержит ямок травления, наблюдаемых при прямом росте InP на Si [10]. Слои InP,

выращенные на подслое GaP, аналогично слоям InP, выращенным на Si, имеют микрокристаллическую структуру со слабовыраженной преимущественной ориентацией (111), о чем свидетельствуют ПЭМ-изображение поперечного сечения (рис. 1, *a*) и картины дифракции электронов из выбранной области (SAED) (рис. 1, *c*). Контраст на изображении ПЭМ в светлом и темном поле (рис. 1, *a*), а также карты распределения элементов, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 1, *d*), демонстрируют наличие резкой границы между слоями GaP и InP.

Для слоев InP, выращенных на полуизолирующих подложках InP ( $\geq 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ), с помощью эффекта Холла были проведены измерения концентрации и подвижности носителей заряда. На поверхности слоев InP были сформированы омические контакты в геометрии ван дер Пау. Измерения проводились с помощью установки Esoria HMS-3000 с постоянным магнитом 0.5 Т. Согласно измерениям, слои имеют *n*-тип проводимости с концентрацией электронов  $(1-2) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  и подвижностью  $1500-1700 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Исследование электронных свойств слоев и гетероструктур проводилось с помощью электрохимического вольт-фарадного (CV) профилирования с использованием профилометра ECVPro (Nanometrics) и RLC-метра Agilent E4980A-001 в режиме профилирования за счет вариации ширины области объемного заряда (без травления). В качестве электролита использовался раствор  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (0.2 М) с добавлением поверхностно-активного вещества Triton X-100, амплитуда тестового сигнала 100 мВ, частота 0.1–5 кГц, ток травления 0.2–0.6 мА/см<sup>2</sup>. Необходимо заметить, что для профилей, полученных с помощью CV-профилирования, называемых в дальнейшем „наблюдаемыми“ (т.е. в неравновесных условиях эксперимента), характерно аппаратное размытие, вследствие чего они могут отличаться от реального распределения основных носителей заряда. Размытие „наблюдаемых“ профилей концентрации происходит за счет нерезкой границы области объемного заряда (ООЗ), характеризующейся дебаевской длиной экранирования [13]. Полученные профили концентрации носителей заряда представлены на рис. 2, *a, b*. Для слоя InP, выращенного на полуизолирующей подложке InP, концентрация носителей заряда, находящаяся в диапазоне  $(1.5-2) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , достаточно однородно распределена по толщине слоя (рис. 2, *a*). Полученные значения в достаточной мере хорошо соответствуют концентрации электронов, определенной с помощью эффекта Холла, что свидетельствует о достоверности проведенных измерений. Профиль концентрации основных носителей заряда InP/GaP/Si-гетероструктуры (рис. 2, *b*) получен суперпозицией локальных концентрационных профилей в режиме профилирования за счет вариации ширины ООЗ, измеренных на различных глубинах травления [14]. На профиле наблюдаются область аккумуляции электронов, следующая за ней область обеднения и постоянная концентрация в подложке *n*-Si. Данная

особенность полностью воспроизводилась при повторных измерениях. Область аккумуляции электронов соответствует приповерхностной области *n*-InP вблизи интерфейса *n*-InP/*n*-GaP и обусловлена изгибом зон за счет разрыва зон проводимости ( $\Delta E_C$ ) на этой границе раздела, как показано на зонной диаграмме, представленной на рис. 2, *c*. Таким образом, по полученному профилю  $n(x)$  можно провести количественную оценку разрыва зон  $\Delta E_C$ . Для этого было проведено численное моделирование „наблюдаемых“ профилей распределения носителей заряда, т.е. профилей, определяемых с помощью методики CV-профилирования. В расчете, проводимом с помощью программы AFORS-HET [15], использовались экспериментально измеренные значения  $\Delta E_C$  на границе раздела GaP/Si (0.35 eV [12]) и уровней легирования слоев InP ( $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), GaP ( $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) и Si-подложки ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Значение  $\Delta E_C$  на границе раздела InP/GaP варьировалось в диапазоне 0.2–0.8 eV. Для рассматриваемых в моделировании гетероструктур *n*-InP/*n*-GaP/*n*-Si на поверхности *n*-InP создавался изгиб зон, имитирующий барьер Шоттки, и проводился расчет CV-характеристик. По рассчитанным CV-характеристикам проводился расчет „наблюдаемых“ профилей распределения  $n(x)$  согласно процедуре, описанной в [13]. Наилучшее соответствие экспериментальным данным наблюдается для  $\Delta E_C$ , находящихся в диапазоне 0.5–0.6 eV. Рассчитанные для  $\Delta E_C = 0.6 \text{ eV}$  реальный профиль  $n(x)$  и соответствующий ему „наблюдаемый“ профиль представлены на рис. 2, *d*. Сдвиг правой границы области обеднения для „наблюдаемого“  $n(x)$  в сторону больших глубин связан с различием в диэлектрической постоянной для слоев InP и GaP, которое не учитывается при расчете. Расчетный (рис. 2, *d*) и экспериментальный (рис. 2, *b*) „наблюдаемые“ профили  $n(x)$  находятся в хорошем качественном и количественном соответствии. Помимо области аккумуляции электронов хорошо воспроизводится и область обеднения в слое GaP. Разница в абсолютных значениях  $x$  обусловлена предварительным травлением слоя InP перед проведением CV-измерений. Аналогичным образом был проведен анализ профилей  $n(x)$ , измеренных с помощью электрохимического CV-профилирования, для структуры с квантовой ямой InP, расположенной между барьерными слоями GaP, выращенной методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС-гидридной эпитаксии) на подложке GaP [16]. Полученная в результате анализа оценка  $\Delta E_C$  на границе GaP/InP составляет  $0.58 \pm 0.02 \text{ eV}$ , что находится в хорошем согласии с представленными выше результатами. Самосогласованный расчет методом сильной связи для GaP/InP дает значение  $\Delta E_C = 0.55 \text{ eV}$  [17]. С помощью оптических измерений напряженных InP/GaP-сверхрешеток получена экспериментальная оценка  $\Delta E_C$  около 0.3 eV [18], однако позже по результатам исследований зависимости спектров фотолюминесценции от гидростатического давления для структур с квантовыми точками InP/GaP опре-



**Рис. 2.** Измеренные профили  $n(x)$  для слоя InP, выращенного на подложке InP (a), и для InP/GaP/Si-гетероструктуры (b), рассчитанные зонная диаграмма InP/GaP/Si-гетероструктуры (c) и ее „наблюдаемый“ и реальный профили  $n(x)$  (d).

делены значения  $\Delta E_C = 0.61 \pm 0.03$  eV [19], которые очень близки к полученным в этой работе результатам.

Таким образом, показано, что использование подслоя GaP на поверхности Si при плазмохимическом атомно-слоевом осаждении слоев InP позволяет сформировать резкую границу раздела InP/GaP и сохранить поверхность Si-подложки без формирования видимых дефектов в отличие от прямого роста InP на поверхности Si. Измерения профилей концентрации носителей заряда с помощью электрохимического CV-профилирования для структур  $n$ -GaP/ $n$ -InP/ $n$ -Si позволили провести оцен-

ку величины разрыва зон проводимости ( $\Delta E_C$ ) на границе GaP/InP, составляющей  $0.55 \pm 0.05$  eV. Большое значение  $\Delta E_C$  создает потенциальный барьер для электронов на границе раздела  $n$ -GaP/ $n$ -InP и, следовательно, может оказывать влияние на их транспорт, что должно быть учтено при разработке фотопреобразователей на структурах, содержащих границы раздела GaP/InP.

#### Финансирование работы

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00150 (<https://rscf.ru/project/24-19-00150>)

19-00150/). Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J.D. Song, Y.-W. Ok, J.M. Kim, Y.T. Lee, T.-Y. Seong, *J. Appl. Phys.*, **90** (10), 5086 (2001). DOI: 10.1063/1.1412267
- [2] S.J. Kim, K. Asahi, K. Asami, M. Takemoto, M. Fudeta, S. Gonda, *Appl. Surf. Sci.*, **130-132**, 729 (1998). DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00145-7
- [3] R. Balasubramanian, V. Sichkovskiy, C. Corley-Wiciak, F. Schnabel, L. Popilevsky, G. Atiya, I. Khanoknkin, A.J. Willoger, O. Eyal, G. Eisenstein, J.P. Reithmaier, *Semicond. Sci. Technol.*, **37** (5), 055005 (2022). DOI: 10.1088/1361-6641/ac5d10
- [4] M.-S. Park, M. Rezaeei, I. Nia, R. Brown, S. Bianconi, C.L. Tan, H. Mohseni, *Opt. Mater. Express*, **8** (2), 413 (2018). DOI: 10.1364/OME.8.000413
- [5] P. Dhingra, P. Su, B.D. Li, R.D. Hool, A.J. Muhowski, M. Kim, D. Wasserman, J. Dallesasse, M.L. Lee, *Optica*, **8** (11), 1495 (2021). DOI: 10.1364/OPTICA.443979
- [6] F. Hatami, W.T. Masselink, L. Schrottke, J.W. Tomm, V. Talalaev, C. Kristukat, A.R. Goñi, *Phys. Rev. B*, **67**, 08530610 (2003). DOI: 1103/PhysRevB.67.085306
- [7] F. Hatami, W.T. Masselink, J.S. Harris, *Nanotechnology*, **17**, 3703 (2006). DOI: 10.1088/0957-4484/17/15/014
- [8] R. Kapadia, Z. Yu, H.-H.H. Wang, M. Zheng, C. Battaglia, M. Hettick, D. Kiriya, K. Takei, P. Lobbaccaro, J.W. Beeman, J.W. Ager, R. Maboudian, D.C. Chrzan, A. Javey, *Sci. Rep.*, **3**, 2275 (2013). DOI: 10.1038/srep02275
- [9] W. Metaferia, Y.-T. Sun, S.M. Pietralunga, M. Zani, A. Tagliaferri, S. Lourdudoss, *J. Appl. Phys.*, **116**, 033519 (2014). DOI: 10.1063/1.4890718
- [10] А.С. Гудовских, А.В. Уваров, А.И. Баранов, Е.А. Вячеславова, А.А. Максимова, Д.А. Кириленко, *ФТП*, **57** (6), 406 (2023). DOI: 10.61011/FTP.2023.06.56466.22k [A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, A.I. Baranov, E.A. Vyacheslavova, A.A. Maksimova, D.A. Kirilenko, *Semiconductors*, **58** (2), 134 (2024). DOI: 10.1134/S1063782624020076].
- [11] A.V. Uvarov, A.S. Gudovskikh, V.N. Nevedomskiy, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, I.A. Morozov, J.-P. Kleider, *J. Phys. D*, **53**, 345105 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/ab8bfd
- [12] A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, A.V. Uvarov, D.A. Kudryashov, J.-P. Kleider, *J. Phys. D*, **55** (13), 135103 (2022). DOI: 10.1088/1361-6463/ac41fa
- [13] S.R. Forrest, in *Heterojunction band discontinuities: physics and device applications* (Elsevier, 1987), p. 311.
- [14] G. Yakovlev, V. Zubkov, *J. Solid State Electrochem.*, **25**, 797 (2021). DOI: 10.1007/s10008-020-04855-0
- [15] R. Varache, C. Leendertz, M.E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, L. Korte, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **141**, 14 (2015). DOI: 10.1016/j.solmat.2015.05.014
- [16] А.И. Баранов, А.В. Уваров, А.А. Максимова, Е.А. Вячеславова, Н.А. Калюжный, С.А. Минтаиров, Р.А. Салий, Г.Е. Яковлев, В.И. Зубков, А.С. Гудовских, *Письма в ЖТФ*, **49** (6), 16 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.06.54810.19404 [A.I. Baranov, A.V. Uvarov, A.A. Maksimova, E.A. Vyacheslavova, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, R.A. Salii, G.E. Yakovlev, V.I. Zubkov, A.S. Gudovskikh, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (Suppl. 3), S163 (2023). DOI: 10.1134/S1063785023900649].
- [17] Y. Foulon, C. Priester, *Phys. Rev. B*, **45**, 6259 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.45.6259
- [18] G. Armelles, M.C. Muñoz, M.I. Alonso, *Phys. Rev. B*, **47**, 16299 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevB.47.16299
- [19] A.R. Goni, C. Kristukat, F. Hatami, S. Dresler, W.T. Masselink, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, **67**, 075306 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.67.075306