

## Выращивание и фотоэлектрические свойства варизонных гетероструктур Si–(Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub>

© Б. Сапаев, А.С. Саидов, С. Дадамухамедов

Физико-технический институт

Научно-производственное объединение „Физика–Солнце“ АН Республики Узбекистан,

700084 Ташкент, Республика Узбекистан

e-mail: amin@physic.uzsci.net

(Поступило в Редакцию 9 февраля 2004 г.)

Приводятся теоретические предпосылки образования непрерывных 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<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) на кремниевых подложках. Исследованы распределение компонентов по толщине (Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub> слоев, fotocувствительность и вольт-амперные характеристики гетероструктур Si–(Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub>. Анализ результатов рентгеновских исследований и фотоэлектрических свойств полученных эпитаксиальных слоев твердых растворов указывают на структурное совершенство выращенных варизонных (Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub> слоев.

Целью современной науки в области полупроводникового материаловедения является создание новых полупроводниковых материалов высокого качества и с улучшенными характеристиками по сравнению с используемыми в фотоэлектронике в настоящее время. Поэтому разработка технологии и изучение свойств получаемых новых полупроводниковых материалов и твердых растворов на их основе является первостепенной задачей в этой области. В связи с этим гетероэпитаксия фосфида галлия на Si подложках представляет большой интерес благодаря близости параметров решеток Si и GaP при большом различии ширины запрещенной зоны последних. Твердые растворы замещения Si и GaP могут образоваться, так как для них выполняются условия  $\Delta Z = 0$  и  $|\Delta r| = (r_A + r_B) - (r_C - r_D) \leq 0.1$  [1], где Z — валентность, r — ковалентные радиусы компонентов.

Возможность пиролизического синтеза из газовой фазы непрерывного ряда твердых растворов впервые продемонстрирована в работе [2] на примере системы (Ge<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaAs)<sub>x</sub>. Ранее мы также продемонстрировали [3] возможность получения варизонных метастабильных твердых растворов (Ge<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaAs)<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) из свинцового раствора-расплава на подложках германия и арсенида галлия. Анализ растворимости Si и GaP в жидких металлических растворителях показал, что применение в качестве растворителя олова и относительно низкая температура роста (750–900°C) создают благоприятные условия для образования твердых растворов (Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub>.

В настоящей работе приводятся результаты технологических, морфологических исследований и некоторые фотоэлектрические свойства гетероструктур Si–(Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub>, полученных из ограниченного объема оловянного раствора-расплава в атмосфере очищенного палладием водорода. В общей сложности было изготовлено и исследовано пятнадцать Si–(Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub>

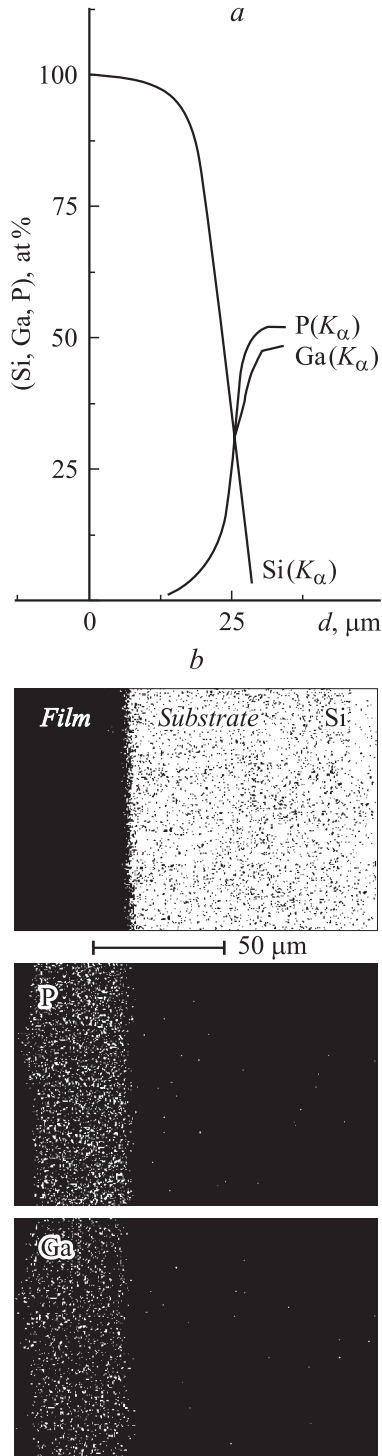
структур площадью  $S \approx 15 \text{ mm}^2$  каждая. Технологические процессы по получению гетероструктур из ограниченного объема раствора-расплава описаны в [4].

Эпитаксиальные слои толщиной 15–30 μm имели n-тип проводимости. По данным о распределении компонентов по толщине, полученным при помощи микроанализатора типа „Сатеса“, содержание GaP в эпитаксиальном варизонном слое (Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub> увеличивается вдоль оси роста и достигает 48% для Ga, 52% для P и 0 для Si (рис. 1, a). Растровые картины, снятые при помощи рентгеновского микроанализатора „Jeol“ JSM 5910 LV-Japan (рис. 1, b), показывают, что макроскопические дефекты структуры и металлические включения второй фазы отсутствуют. Погрешность измерений не превышает 2%.

Далее нами были определены межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  атомов со стороны подложек и со стороны эпитаксиальных слоев на дифрактометре ДРОН-3М. Из формулы  $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , где h, k, l — индексы Миллера, были определены постоянные решеток для кремния и твердых растворов (Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub>:  $a_{\text{Si}} = 5.4290 \text{ \AA}$  и  $a_{(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x} = 5.4293 \text{ \AA}$  для  $x \approx 0.5$ . Расчетная погрешность при определении параметров решетки a дает величину  $\Delta a = 0.0004 \text{ \AA}$ . Гладкие и варизонные (Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub> эпитаксиальные слои получают при принудительном охлаждении со скоростью 0.5–5°C/min, при зазоре  $\delta = 0.75\text{--}1.0 \text{ mm}$  между двумя горизонтально расположенными Si-подложками.

С увеличением содержания GaP в эпитаксиальных слоях (Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub> и при определенных их толщинах роль коэффициента термического расширения увеличивается из-за постепенного перехода от Si к GaP. Поэтому в нашем случае не наблюдается изгибов и трещин пленки (Si<sub>2</sub>)<sub>1–x</sub>(GaP)<sub>x</sub>.

При принудительном охлаждении вследствие неоднородности отвода тепла из разных мест отвод от послед-



**Рис. 1.** Распределение компонентов  $Ga_{K\alpha}$ ,  $P_{K\alpha}$  и  $Si_{K\alpha}$  по толщине структур  $Si-(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$  (a) и растровые картины скола структуры  $Si-(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$  (b).

них кристаллизующихся слоев идет быстрее, чем отвод тепла от начальных слоев. При этом с увеличением скорости охлаждения эта разница увеличивается и в результате возникают термоупругие напряжения. Эти напряжения в свою очередь вызывают пластическую

деформацию, трещинообразование и даже разрушение пленки. В работе [5] приводятся причины образования подобных дефектов. По мнению авторов, причины образования дефектов зависят от следующих факторов: различие периодов решетки кристаллов; термические напряжения; градиент состава по толщине эпитаксиального слоя; наследование дефектов из подложки.

Несоответствие параметров решеток для гетеропар  $Si-GaP$  составляет 0.36%, что является незначительным и поэтому эффект напряжений, возникающих на гетерогранице подложка-эпитаксиальный слой за счет разности периодов решеток гетеропары, отсутствует и при этом состав химического компонента  $GaP$  меняется от нуля до единицы плавно ( $0 \leq x \leq 1$ ). Наследование дефектов от подложки исключается путем выбора бездислокационных (совершенных по структуре)  $Si$  подложек. Подобные растрескивания слоев  $Ge$  в структуре  $Ge-Si$ , выращенных на  $Ge$  [6,7], и толстых слоев  $ZnSe$ , выращенных на  $GaAs$ , наблюдали в работах [8]. Напряжения, возникающие в пленке за счет разности коэффициентов термического расширения, можно оценить по формуле [9]

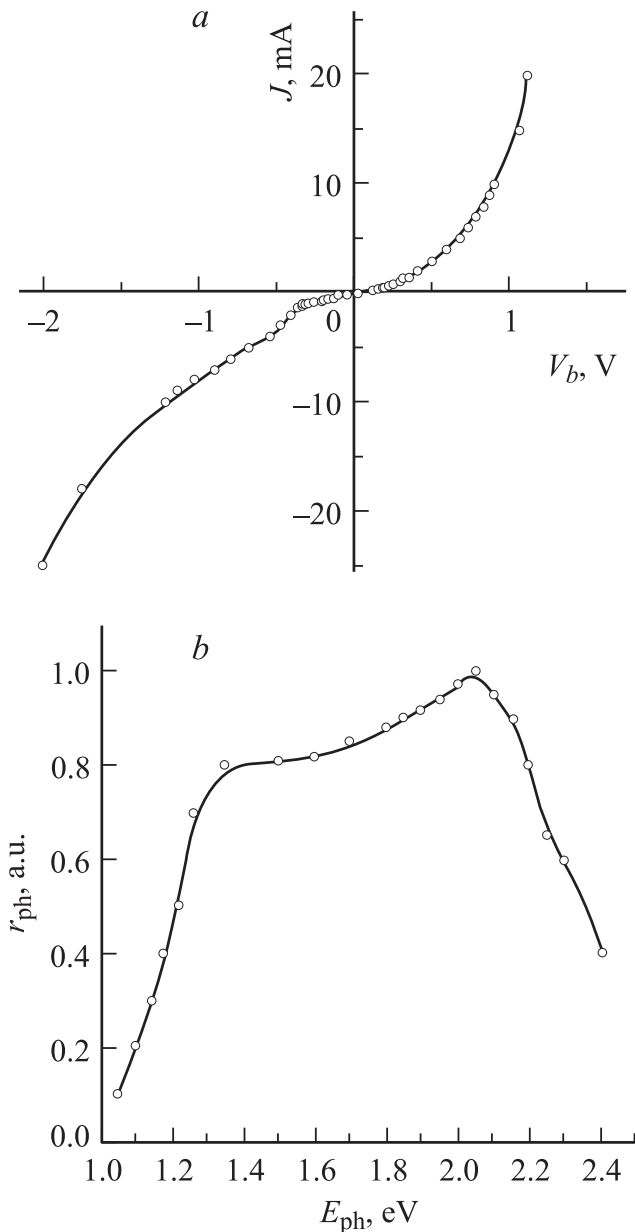
$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{E}{1-\gamma} \Delta\alpha \cdot \Delta T,$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\gamma$  — коэффициент Пуассона,  $\Delta\alpha$  — разность коэффициентов термического расширения эпитаксиальной пленки и подложки,  $\Delta T$  — разность температуры между температурой выращивания пленки и комнатной температурой.

С понижением температуры  $\sigma_{\Delta\alpha}$  возрастает линейно, а пластичность кристаллов повышается экспоненциально. Поэтому релаксация термического напряжения затруднена, что и приводит к разрушению эпитаксиальных слоев [9].

Были проведены предварительные исследования электрических свойств изготовленных  $Si-(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$  структур. Омические контакты изготовлялись с помощью состава  $Ga-In$ . Темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетеропереходов  $p-Si-n-(Si_2)_{1-x}(GaP)_x$  снимались при прямом и обратном напряжениях смещения  $V_b$ , при температуре  $T = 290$  К (рис. 2, a). Существует множество теорий описания ВАХ для гомо- и гетеропереходов [10]. Известно, что электрические характеристики  $p-n$ -перехода при прямом смещении зависят от высоты потенциального барьера  $V_d$  и удельного сопротивления полупроводников. Независимо от теории, выбираемой для описания ВАХ, прямой ток  $J_{dir}$  растет экспоненциально по закону  $J_{dir} \propto \exp(qV_b/kT) - 1$  при повышении напряжения  $V_b$ . Потенциальный барьер  $V_d$ , определенный путем экстраполяции прямолинейного участка, равен 0.5 В. В случае  $V_d = V_b = 0.5$  В барьер исчезает и дальнейшее увеличение тока при повышении  $V_b$  определяется физическими процессами, происходящими в объеме полупроводника (термическая эмиссия и туннелирование).

Нетрудно выделить три характерных участка на обратной ветви ВАХ: а) диапазон напряжений  $V_b = 0-0.3$  В;



**Рис. 2.** Темновая ВАХ (а) и спектральная зависимость фотоотклика гетероструктуры  $p\text{Si}-n(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$  (b).

б)  $V_b = 0.3-1.25$  В; 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  $J = B \times V_b^n$  и определяется преимущественно туннельным током [10], где  $V_b$  — приложенное напряжение,  $B$  — константа,  $n < 1$ . Во втором интервале, распространяющемся вплоть до напряжения, равного примерно  $V_b = 1.25$  В, наблюдается значительное увеличение обратного тока. При более высоких напряжениях  $V_b = 2.1$  В наступает ударная ионизация в объеме  $p-n$ -гетероперехода, приводящая к мягкому электрическому пробую. Наблюдаемое увеличение  $J$  во втором интервале, по всей видимости, связано с развитием процес-

сов ударной ионизации не в объеме, а в областях, прилегающих к  $p-n$ -гетеропереходу. Это обусловлено изменением ширины обедненной области, определяемой зарядом примесных центров в этих областях. Таким образом, во втором интервале ВАХ обратный ток задается в основном началом процесса ударной ионизацией примесных центров в областях вблизи  $p-n$ -гетероперехода.<sup>1</sup>

На рис. 2, б приведена типичная спектральная зависимость фототока  $p\text{Si}-n(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$  структур. Гетеропереходы освещались перпендикулярно плоскости  $n-p$ -перехода со стороны варизонного эпитаксиального слоя. Как видно, фоточувствительность структур лежит в диапазоне энергий фотонов  $E = 1.05-2.4$  эВ.

Коротковолновая граница спектральной чувствительности определяется эпитаксиальным слоем варизонного  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$  кристалла. При этом состав кристалла выбран так, чтобы ширина запрещенной зоны увеличивалась от Si подложки и была максимально допустимой на поверхности кристалла, которая является широкозонным входным окном.

В рассматриваемых структурах  $n-p$ -переход расположен глубоко (напомним, что толщина  $n$ -варизонных слоев  $d \approx 15-30$  мкм), поэтому эффективность сбора носителей заряда, генерированных фотонами, определяется величиной варизонного поля  $E_V$   $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$  кристалла. Носители, генерированные коротковолновым излучением вблизи поверхности широкозонного „входного окна“, собираются полем  $E_V$  с большей эффективностью, чем носители, созданные в объеме кристалла. Об этом свидетельствует существование широкого пика на спектральной зависимости фототока в диапазоне энергий фотонов  $E_p = 1.35-2.1$  эВ. Плавное увеличение интенсивности и его максимум ( $E_p = 2.05$  эВ) связаны с повышением величины  $E_p$  по направлению к поверхности  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$  кристалла за счет градиента ширины запрещенной зоны. Резкий коротковолновый спад спектральной характеристики ( $\lambda < 0.6-0.5$  мкм) является результатом поверхностной рекомбинации фотогенерированных носителей, в то время как длинноволновый спад (при  $\lambda = 0.918-1.180$  мкм) обусловлен рекомбинацией носителей в объеме варизонного  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$  кристалла.

Созданы новые варизонные твердые растворы  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$  на Si подложках. Эти растворы имеют более широкий диапазон спектральной чувствительности по сравнению с варизонными твердыми растворами  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , широко применяемым для создания солнечных элементов и выращиваемых исключительно на дорогих GaAs подложках.

Таким образом, указанные обстоятельства дают основание полагать, что новые твердые растворы  $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaP})_x$  на кремниевых подложках могут найти широкое применение в фотоэлектронике.

<sup>1</sup> В рамки данной работы не входит детальное исследование физических механизмов, ответственных за поведение ВАХ. Результаты этих исследований будут опубликованы позже.

## Список литературы

- [1] Саидов М.С. // Гелиотехника. 1997. № 5–6. С. 57–67.
- [2] Алферов Ж.И., Жингарев М.З., Конников С.Г. и др. // ФТП. 1982. Т. 16. № 5. С. 831–839.
- [3] Саидов А.С., Кошчанов Э.А., Сапаев Б. и др. // ДАН УзССР. 1988. № 2. С. 26–27.
- [4] Саидов А.С., Кутлимратов А., Сапаев Б. и др. // Вести ГУЛГУ. 2001. № 2. С. 40–44.
- [5] Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия, 1985. 159 с.
- [6] Riben A.K., Feucht B.L., Oldham W.G. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. P. 245.
- [7] Howel H.J., Milnes A.G. // J. Electrochem Soc. 1969. Vol. 116. P. 843.
- [8] Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник. М.: Мир, 1975. 432 с.
- [9] Устинов В.М., Захаров Б.Г. // Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. 1977. Вып. 4.
- [10] Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. радио, 1979. 233 с.