

06

Получение эпитаксиальных слоев твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ на Si-подложках и исследование их электрических и фотоэлектрических характеристик

© Б. Сапаев, А.С. Саидов, Б.Н. Заверюхин

Физико-технический институт НПО „Физика–Солнце“ АН РУз,
Ташкент, Узбекистан
E-mail: atvi@physic.uzsci.net

Поступило в Редакцию 2 июня 2003 г.

Методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема с горизонтально расположенными поликристаллическими кремниевыми подложками из оловянного раствора-расплава были выращены эпитаксиальные слои $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ ($0 \leq x \leq 0.85$) на кремниевых подложках. Рост слоев осуществлялся в температурном интервале 850–700°C из оловянного раствора-расплава. Исследование кристаллического совершенства полученных слоев показало, что качества и параметры эпитаксиальных слоев зависят от выбора условий роста. Полученные нами Si– $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ -гетероструктуры могут быть использованы в приборах, используемых в области фотоэнергетики и микроэлектроники, связанных с применением дорогостоящих GaAs-подложек. Приведены экспериментальные данные по исследованию электрофизических и фотоэлектрических характеристик Si– $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ -структур.

В последнее время структуры, получаемые на основе полупроводниковых соединений A^3B^5 и A^4B^4 , благодаря своим уникальным свойствам все более привлекают внимание исследователей. Это связано с тем, что кремний (Si), являющийся элементом IV группы, перед другими полупроводниковыми материалами обладает рядом преимуществ, такими как механическая прочность, высокая теплопроводность, а также невысокая стоимость и т.д. Однако кремний уступает по некоторым свойствам соединениям A^3B^5 , например по радиационной стойкости, эффективности преобразования энергии солнечного излучения в электрическую и т.д. Поэтому весьма перспективным считается

выращивание тонких до $20\ \mu\text{m}$ эпитаксиальных слоев GaAs на более дешевых подложках, например на поликристаллическом кремнии. Исходя из этого, можно утверждать, что исследование процессов роста и получение новых твердых растворов с уникальными полупроводниковыми свойствами на основе системы $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ является весьма перспективным направлением в технике полупроводников.

Впервые о получении метастабильных непрерывных твердых растворов на основе системы $(\text{C}_2^4)_{1-x}(\text{A}^3\text{B}^5)_x$ методом пиролитического синтеза было сообщено авторами работы [1] и проведено исследование электрофизических свойств этих твердых растворов в [2]. Настоящая работа посвящена исследованию процессов роста эпитаксиальных твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ на поликремниевых подложках методом жидкостной эпитаксии из ограниченного объема оловянного раствора-расплава в системе Sn-Si-GaAs, а также исследованиям электрофизических и фотоэлектрических характеристик полученных этим методом Si- $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ -гетероструктур.

Для определения состава раствора-расплава предварительно были исследованы диаграммы состояний системы Si-GaAs-растворитель методом растворимости [3], и при этом использовались литературные данные [4]. Технологическая цепочка выращивания эпитаксиальных пленок включает в себя обычные технологические операции [5]. Рост пленок твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ осуществлялся из ограниченного объема оловянного раствора-расплава в атмосфере очищенного палладием водорода (H_2) в температурном интервале $850\text{--}700^\circ\text{C}$. Подложками служили шайбы с диаметром $20\ \text{mm}$ и толщиной $350\text{--}400\ \mu\text{m}$, вырезанные из слитков мелко- и крупнозернистого поликристаллического кремния n - и p -типов проводимостей с удельными сопротивлениями $\rho \approx 30\ \Omega \cdot \text{cm}$ и $\rho \approx 0.1\text{--}3.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно.

С целью установления зависимости параметров эпитаксиальных пленок твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ от условий роста все исследуемые образцы пленок были выращены при варьировании температуры начала кристаллизации и величины зазора между подложками (δ), расположенными в горизонтальной плоскости. В некоторых случаях в целях получения зеркальной поверхности и улучшения смачиваемости в раствор-расплавы добавляли алюминий $\text{Al} \sim 0.1\ \text{at.}\%$ [6], в результате чего эпитаксиальные пленки, выращенные на подложках p -типа, образуют p - n -переход на границе с подложкой, а выращенные на подложках с проводимостью n -типа формируют изотипный n - n -переход.

Когда кристаллизация начиналась с температуры $T_1 < 700^\circ\text{C}$, структура пленки имела вид дендритного многогранного конуса, а иногда просто многогранника, расположенного на подложке и прочно соединившегося с последней. На подложке между дендритами местами имелись очень тонкие (до $0.1\text{--}0.3\ \mu\text{m}$) пленки. Когда кристаллизация начиналась при температурах выше $T_1 > 800^\circ\text{C}$, структура пленок также имела дендритную форму. В этом случае дендриты располагались уже в слоях пленок, выросших между этими дендритами толщиной $\sim 5\text{--}10\ \mu\text{m}$. С ростом температуры начала кристаллизации (T_1) размер дендритов увеличивается, доходя до верхней подложки, с которой они соединяются. Полученные при оптимальных условиях (температура начала кристаллизации T_1 , прекращения роста T_2 и зазор δ между подложками) пленки твердых растворов имели гладкую и блестящую поверхность с узорами, повторяющими узоры поликристаллической структуры Si-подложки.

Исследования зависимости толщины и структуры пленок от скорости и начальной температуры их роста показали, что при температуре начала кристаллизации, меньшей чем 700°C , выращивание пленок со скоростью, большей чем $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$, приведет к увеличению размеров дендритов. При скорости роста, меньшей чем $0.5\text{--}0.75^\circ\text{C}/\text{min}$, повышается время роста и тем самым увеличиваются затраты на электроэнергию. При таких условиях роста не происходит заметного улучшения параметров пленок.

Следует отметить, что при температуре начала кристаллизации T_1 выше 800°C выращивание со скоростью более $1.0\text{--}1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ оказалось недопустимым, так как при этом 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 же, выращенные при температуре $T_1 = 800^\circ\text{C}$ со скоростью меньшей, чем $0.5\text{--}0.75^\circ\text{C}/\text{min}$, получаются почти без дендритов, но при этом также увеличивается расход электроэнергии. Пленки, выращенные в интервале температур начала кристаллизации $700\text{--}800^\circ\text{C}$ со скоростью $0.75\text{--}1.0^\circ\text{C}/\text{min}$, получаются более гладкими и зеркальными. Методом рентгенометрического анализа тонких слоев [7] были определены компонентный состав и толщины эпитаксиальных пленок.

Характеристические излучения Ga, As и Sn возбуждались рентгеновским излучением источника ^{109}Cd и γ -излучением источника ^{241}Am

соответственно. Для регистрации характеристического излучения определяемого химического элемента применяли Si(Li)-детектор с энергетическим разрешением $R = 300$ eV и спектрометрическую аппаратуру с амплитудным анализатором АИ-1024-95-02. Компонентный 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 рентгенометрического анализа были использованы несколько пластинок поликристаллического Si с эпитаксиальными слоями $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ различного компонентного состава.

Содержание химического элемента в эпитаксиальном слое определяли по формуле (1) [7], например для As:

$$C_{\text{As}} = \frac{I_{\text{As}} \cdot C_{\text{As}}(\text{st.})}{I_{\text{As}}(\text{st.})}, \quad (1)$$

где C_{As} , $C_{\text{As}}(\text{st.})$ — содержание As соответственно в образце и эталоне, в граммах; I_{As} , $I_{\text{As}}(\text{st.})$ — интенсивности характеристических линий в образце и эталоне.

Процентное соотношение состава пленок определялось по данным содержания исходного 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-Japan были проведены исследования химического состава по поверхности и по сколу выращенных эпитаксиальных слоев $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$. Результаты данных исследований приведены на рис. 1, а. Анализ растровых картин поверхности слоев показал, что в полученных эпитаксиальных слоях твердых растворов макроскопические дефекты и металлические включения отсутствуют, а распределения компонентов по поверхности эпитаксиального слоя и в объеме твердого раствора однородные.

Исследование структурного совершенства выращенных слоев производилось методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3М. Напряжение и ток анода излучающего элемента составляли 30 kV и 20 mA соответственно. Были выбраны специально выращенные образцы $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ твердых растворов с тонкими слоями ($d = 3-5 \mu\text{m}$). Дифракционные спектры получались при использовании отфильтрованного CuK_α -излучения с длинами волн $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ для $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и

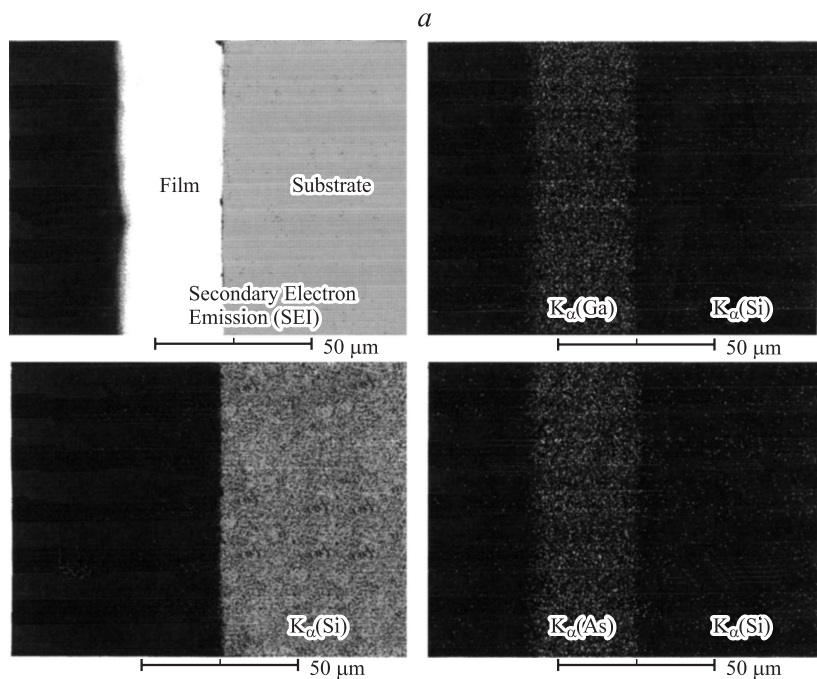


Рис. 1. *a* — растровые картины структур $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$; *b* — дифрактограмма гетероструктур $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$.

$\lambda = 1.5443 \text{ \AA}$ для $\text{CuK}_{\alpha 2}$ при отдельной записи рефлексов от одной и той же плоскости, что позволяло увеличить точность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} (h, k, l — индексы Миллера). При достаточной разрешающей способности спектрографа линия K_{α} регистрируется как дублет α_1 и α_2 . На рис. 1, *b* четко наблюдается расщепление спектральной линии на дублет $\text{K}_{\alpha 1}$ и $\text{K}_{\alpha 2}$.

Существование дублета объясняется тем, что энергия электрона в атоме определяется не только одним главным квантовым числом, но и азимутальным квантовым числом и спином электрона. Для определения параметров решетки (a) кристаллов съемка выбранных рефлексов проводилась в режиме точечного сканирования шагом $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$ и временем сканирования в каждой точке $\tau = 20 \text{ s}$. Известно, что

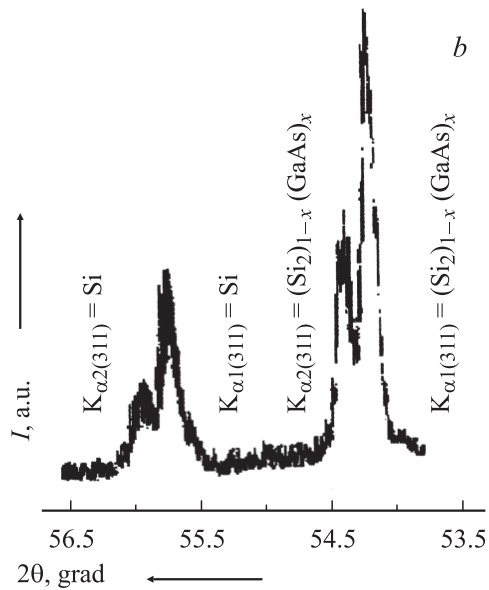


Рис. 1 (продолжение).

уравнение Вульфа–Брэгга имеет вид $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ (d_{hkl} — расстояние между атомными плоскостями системы с индексами hkl , Å; θ — угол отражения рентгеновских лучей, или брэгговский угол (град.); λ — длина волны используемого излучения, Å) и тогда параметр решетки вычисляется из выражения $a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ [8]. Расчетная погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} (в области углов $2\theta = 53\text{--}58^\circ$ — для рефлекса $d_{hkl} = 311$) составляет $\Delta d \approx 0.0001$ Å. Для параметра a дает погрешность $\Delta a \approx 0.0004$ Å.

Отсутствие других пиков на дифрактограмме и появление дублетов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ дополнительно свидетельствуют о совершенстве полученных эпитаксиальных слоев, причем форма и расположение дифракционных пиков на спектре зависят от условий роста твердых растворов.

Были исследованы некоторые электрофизические параметры полученных эпитаксиальных слоев $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$. Холловские исследования показали, что подвижности электронов (μ_n) и дырок (μ_p) равны

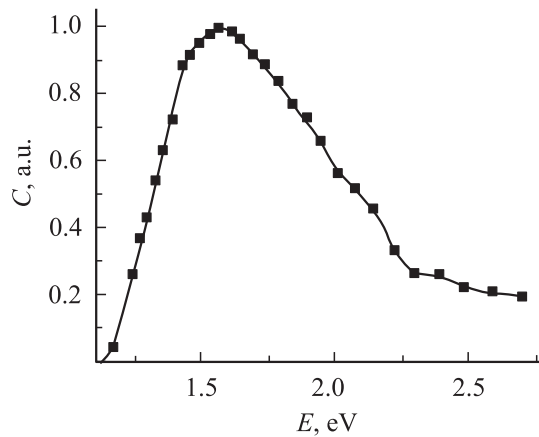


Рис. 2. Спектральная характеристика гетероструктур $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$.

$\mu_n \approx 800-1200$ и $\mu_p \approx 500-800 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ соответственно. Измерения удельного сопротивления ρ четырехзондовым методом показали, что выращенные из оловянного раствора-расплава эпитаксиальные пленки $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ получают авталегированными проводимостью n -типа и удельным сопротивлением $\rho \approx 0.5-1.5 \Omega \cdot \text{cm}$. Исследовались также спектральная чувствительность и вольт-амперные характеристики $p\text{Si}-n(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ структур, созданных на основе полученных эпитаксиальных пленок. Следует отметить, что выпрямляющие свойства $p-n$ -перехода структуры $p\text{Si}-n(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ сохраняются в широком интервале температур $T = 77-300 \text{ K}$ и механизм токопрохождения является сложным.

Изготовленные $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ -структуры обладают фоточувствительностью в интервале длин волн $\lambda \approx (0.427-1.1 \mu\text{m})$ (рис. 2.). Наличие фототока в области энергий $E \approx 1.1-1.4 \text{ eV}$ связано с генерацией неравновесных носителей заряда в Si -подложке и эпитаксиальной пленке $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$. В интервале энергий фотонов $E \sim 1.42-1.6 \text{ eV}$ рост фототока объясняется генерацией неравновесных носителей заряда в $p-n$ -переходе структуры, а также в прилегающем к нему GaAs -слою (интервал энергий $E = 1.6-2.8 \text{ eV}$). Одна часть носителей заряда GaAs -слоя успевает дойти до $p-n$ -перехода структуры

и внести свой вклад в фототок, тогда как другая часть захватывается глубокими уровнями, расположенными в GaAs-слое. Это приводит к возникновению дефицита амплитуды сигнала в диапазоне спектральной чувствительности структуры $\lambda \approx 0.427\text{--}0.77\ \mu\text{m}$. В задачу данной работы не входит определение природы и параметров глубоких уровней, имеющих в $\text{Si}-(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$ структуре. Величина напряжения холостого хода V_{oc} и тока короткого замыкания I_{sc} . Исследуемые структуры соответственно равны $V_{oc} \approx 0.80\text{--}0.83\ \text{V}$, $I_{sc} \approx 10\text{--}12\ \text{mA/cm}^2$ без просветления. Полученные данные вполне соответствуют литературным данным, относящимся к GaAs-структурам с гомо- p - n -переходами, и сравнимы с данными для таких структур, получаемых на монокристаллических GaAs-подложках.

Таким образом, разработанная технология позволяет проводить синтез новых эпитаксиальных твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$, отвечающих высоким требованиям полупроводникового материаловедения и приборов современной электроники. Показано, что эпитаксиальные пленки твердых растворов $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{GaAs})_x$, выращенные на поликристаллических Si-подложках, вполне успешно могут быть использованы вместо дорогостоящих GaAs-подложек.

Список литературы

- [1] Алфёров Ж.И., Жингарев М.З., Конников С.Г. и др. // ФТП. 1982. Т. 16. № 5. С. 831–839.
- [2] Алфёров Ж.И., Вартамян Р.С., Корольков В.И. и др. // ФТП. 1982. Т. 16. № 5. С. 887–890.
- [3] Саидов А.С., Саидов М.С., Кошчанов Э.А. Жидкостная эпитаксия компенсированных слоев арсенида галлия и твердых растворов на его основе. Ташкент: Фан, 1986. С. 129.
- [4] Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975. С. 328.
- [5] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. I, II. М.: Металлургиздат, 1962. С. 1487.
- [6] Сапаев Б., Саидов А.С., Давлатов У.Т. // Вестник ГулГУ. 2001. № 1. С. 50–54.
- [7] Мамиканян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгено-радиометрического анализа. М.: Атомиздат, 1976. С. 279.
- [8] Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография. М.: Металлургия, 1990. С. 264.