Выращивание пленок $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ на арсенид-галлиевых подложках методом жидкофазной эпитаксии

© А.С. Саидов, М.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов[¶], У.П. Асатова*

Физико-технический институт им. С.В. Стародубцева Академии наук Республики Узбекистан, 100084 Ташкент, Узбекистан *Ургенчский государственный университет, 220100 Ургенч, Узбекистан

(Получена 28 июля 2009 г. Принята к печати 30 ноября 2009 г.)

Показана возможность выращивания монокристаллического твердого раствора замещения $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ ($0 \le x \le 0.05$) на подложках GaAs методом жидкофазной эпитаксии из индиевого раствора-расплава. Исследованы рентгенограммы, спектральные и вольт-амперные характеристики полученных гетероструктур *n*-GaAs-*p*-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x при различных температурах. Определены параметры решетки твердого раствора (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x. Обнаружено, что прямая ветвь вольт-амперной характеристики таких структур при малых напряжениях (до 0.7 В) описывается экспоненциальной зависимостью $I = I_0 \exp(qV/ckT)$, а при больших (V > 0.9 В) имеется участок сублинейного роста тока с напряжением $V \approx V_0 \exp(Jad)$. Экспериментальные результаты объясняются на основе теории эффекта инжекционного обеднения. Показано, что произведение подвижности основных носителей на концентрацию глубоких примесей уменьшается с ростом температуры.

1. Введение

Узкозонные твердые растворы соединений C^{IV} и $A^{III}B^V$ являются перспективными полупроводниковыми материалами для создания различных оптоэлектронных приборов в средней и дальней инфракрасной (ИК) области спектра. На основе GaSb и его твердых растворов GaInAsSb, AlGaAsSb разработаны эффективные светодиоды [1] и быстродействующие фотодиоды [2], работающие в спектральном диапазоне 1.5–4.8 мкм, в котором имеются линии поглощения паров воды, CO₂, азотсодержащих молекул (N₂O, NO₂, NH₃), молекул углеводородов и др., и, следовательно, они могут быть использованы для экологического и технологического контроля окружающей среды [3]; они могут применяться в медицине, а также в волоконных оптических линиях связи.

На основе гетероструктур InAsSb/InAsSbP, выращенных на подложках InAs [4], созданы источники спонтанного излучения, работающие в длинноволновой ИК области спектра в диапазоне длин волн 3–5 мкм.

Методом жидкофазной эпитаксии на подложках InSb получены эпитаксиальные слои $InAs_{1-x-y}Sb_xBi_y$ (x = 0.82 и y = 0.0018) с длинноволновым краем собственного оптического поглощения 8.9 мкм при 77 K [5]. По расчетным оценкам [6] создание упругонапряженных гетерокомпозиций типа $InAs_{1-x-y}Sb_xBi_y/InSb$ может способствовать существенному уменьшению ширины запрещенной зоны твердых растворов и смещению края собственного оптического поглощения при 77 K до 12-14 мкм. Толщины эпитаксиальных слоев, образующих такие гетерокомпозиции, не должны превышать предела, соответствующего переходу упругонапряженного состояния в релаксированное с образованием дислокаций несоответствия, и в большинстве случаев

они лежат в пределах от единиц до сотен нм, что затрудняет технологический процесс выращивания таких гетероструктур.

Несмотря на большой успех исследований и разработок различных оптоэлектронных приборов на основе полупроводниковых соединений типа A^{III}B^V, в настоящее время практическое применение нашли только некоторые из них. Это связано с относительной сложностью их очистки и выращивания кристаллов, что делает их еще достаточно дорогостоящими по сравнению с элементарными полупроводниковыми материалами германием и кремнием.

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований по выращиванию и некоторых электрофизических свойств гетероструктур n-GaAs-p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x. Так как твердые растворы (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x являются узкозонными материалами, на их основе могут быть разработаны оптоэлектронные приборы, работающие в дальней ИК области спектра в диапазоне длин волн от 6 до 12 мкм.

2. Методика выращивания твердого раствора (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x

2.1. Условия образования непрерывных твердых растворов замещения на основе соединений А^{III}В^V и элементарных полупроводников Ge, Sn

Для обоснования условия образования непрерывных твердых растворов (HTP) соединения элементов C^{IV} и $A^{III}B^V$ мы исходим из термодинамического принципа кристаллохимии, заключающегося в том, что в любой физико-химической системе, компонентами которой являются химические элементы, существует химическое взаимодействие между атомами (или ионами) при

[¶] E-mail: Sh_usmonov@rambler.ru

любых их количественных соотношениях. При низких температурах атомы стремятся располагаться относительно друг друга таким образом, чтобы получился наибольший из возможных выигрыш в энергии при данных эффективных зарядах и размерах атомов. Такому расположению атомов препятствуют структурные возможности, а при высоких температурах и тепловое движение [7]. Отметим, что если даже структурные возможности исключают образование твердых растворов путем взаимного замещения атомов компонентов, при благоприятных термических условиях структурно и энергетически возможно образование твердых растворов замещения соединений (группы одинаковых или разных атомов), так как за счет энтропии смешения ΔS_{displ} термодинамический потенциал системы уменьшается.

Выращивание монокристаллов соединения A^{III}B^V и твердых растворов на их основе методом жидкофазной эпитаксии основано на непосредственном взаимодействии элементов или молекул образующих раствор компонентов и кристаллизации их из раствора—расплава. Эти соединения при температурах, близких к температуре плавления, диспропорцируют по реакции

$$\mathbf{A}^{\mathrm{III}}\mathbf{B}^{\mathrm{V}} \to \mathbf{A}^{\mathrm{III}} + \frac{1}{n} \mathbf{B}_{n}^{\mathrm{V}},\tag{1}$$

причем в зависимости от летучести некоторые элементы V группы могут легко переходить в газовую фазу, а элементы III группы обладают малой упругостью паров и могут оставаться в жидком состоянии, вследствие чего происходит диспропорционирование соединения, и это затрудняет его синтез и выращивание монокристаллов из раствора-расплава при высоких температурах, близких к температуре плавления. Следует отметить, что соединения $A^{III}B^V$ по сравнению с элементами C^{IV} имеют более низкую температуру плавления. Такое относительное понижение температуры плавления в этих соединениях происходит благодаря некоторой доле ионности в связи. Ионность химической связи приводит к ее поляризации, а поляризованный остов имеет более низкую температуру плавления, так как при поляризации кристаллический остов как бы уже является "нагретым". Следовательно, температурный режим является очень существенным при росте эпитаксиальных слоев на основе соединения А^{ШВV}.

Исходя из вышеперечисленного в качестве термодинамических условий образования и выращивания HTP замещения, предлагаем следующие.

1.
$$\varepsilon \ll T\Delta S_{\text{displ}},$$
 (2)

где ε — энергия упругих искажений решетки за счет растворения чужеродных атомов или молекул, T — абсолютная температура, ΔS_{displ} — энтропия смешения.

2. Верхний температурный предел $T_{\rm max}$ образования молекул соединений, ниже которого следует осуществлять выращивание твердого раствора, определяется

из соотношения

$$E_{\rm b} > \frac{\gamma}{N} \propto k T_{\rm max},$$
 (3)

где $E_{\rm b}$ — энергия связи между атомами молекул соединения в кристалле, γ — энергия тепловых колебаний атомов при $T_{\rm max}$, N — число атомов в твердом растворе, k — постоянная Больцмана.

3. Минимальная температура выращивания твердого раствора лимитируется скоростью диффузии атомов и молекул на поверхности растущего кристалла (границе фаз), обеспечивающей образование поверхностного (двумерного) твердого раствора.

При определенных термодинамических условиях возможность образования твердого раствора замещения элементов C^{IV} и соединения $A^{III}B^V$ определяется типом кристаллических решеток, образующих раствор компонентов, их зарядовыми состояниями и геометрическими размерами. Учитывая эти факторы и возможность замещения двух, трех или четырех ближайших соседних атомов растворителя *m* соответственно двух,- трех- или четырехатомными молекулами растворимого соединения *n*, в работах [8,9] предложены условия образования HTP замещения в следующем виде:

$$\Delta z = \sum_{i=1}^{m} z_i^m - \sum_{i=1}^{m} z_i^n = 0,$$
(4)

$$|\Delta r| = \left|\sum_{i=1}^{m} r_i^m - \sum_{i=1}^{m} r_i^n\right| \le 0.1 \sum_{i=1}^{m} r_i^m,$$
 (5)

где z_i^m и z_i^n — валентности; r_i^m и r_i^n — ковалентные радиусы атомов растворяющего *m* и растворимого *n* химического элемента или элементов, образующих молекулы растворяющего т и растворимого п соединений соответственно, i = 1, 2, 3, 4. Условие (4) предусматривает электронейтральность растворяемых химических элементов или соединений в растворяющем полупроводниковом материале; оно выполняется, когда растворяемые элементы изовалентны отсносительно растворяющего полупроводника. Условие (5) предусматривает близость геометрических параметров растворяющего т и растворимого *n* соединений, исключающих возникновение значительных искажений кристаллической решетки в твердых растворах. Чем меньше $|\Delta r|$, тем меньше энергия упругих искажений кристаллической решетки; следовательно, тем больше кристаллическое совершенство твердого раствора замещения и тем больше растворимость *n* в *m*. Когда отличие суммы ковалентных радиусов атомов молекул раствор образующих компонентов больше чем 10%, образование НТР замещения этих компонентов незначительное.

Случай i = 1 выражает условия образования НТР замещения атомов химических элементов A, B, ... растворителя атомами элементов C, D, ... растворимого элемента или соединения по формуле $A_{1-x}C_x$ или $AB_{1-x}D_x$, например $Si_{1-x}Ge_x$, $InAs_{1-x}Sb_x$, где $0 \le x \le 1$.

Габлица	 Параметр 	ы комп	он	ентов гипотети	ческих твердых
растворов	соединений	$A^{III}B^{V}$	И	элементарных	полупроводни-
ков Ge, Sn					

$\Delta r = (r_{ m III} + r_{ m V}) - (r_{ m IV} + r_{ m IV}) \le 0.1(r_{ m IV} + r_{ m IV})$					
$\Delta r = \left (r_{\mathrm{III}} + r_{\mathrm{V}}) - (r_{\mathrm{IV}} + r_{\mathrm{IV}}) ight \leq 0.1 (r_{\mathrm{III}} + r_{\mathrm{V}})$					
	<i>Е_g</i> , эВ		A ₂ ^{IV}		
			Ge ₂	Sn ₂	
			$E_g,$ $\Im \mathbf{B}$		
$A^{\rm III}B^{\rm V}$		$r_{\mathrm{III}}+r_{\mathrm{V}},\mathrm{\AA}$	0.67	0.08	
			$r_{ m IV}+r_{ m IV},{ m \AA}$		
			2.44	2.80	
			$\Delta r, Å$		
BN	5	1.58		_	
AlN	3.8	1.96	_	_	
GaN	3.25	1.96	_	_	
InN	1.97	2.14	_	_	
BP	5.9	1.98	_	_	
AlP	2.42	2.36	0.08	-	
GaP	2.25	2.36	0.08	_	
InP	1.34	2.54	0.10	-	
BAs	3.00	2.06	_	_	
AlAs	2.16	2.44	0.00	_	
GaAs	1.44	2.44	0.00	—	
InAs	0.46	2.62	0.18	0.18	
BSb	2.60	2.24	0.20	-	
AlSb	1.60	2.62	0.18	0.18	
GaSb	0.79	2.62	0.18	0.18	
InSb	0.18	2.80	—	0.00	

Если i = 2, то (4) и (5) выражают условия образования НТР замещения двух соседних атомов растворителя двухатомной молекулой растворимого полупроводника по формуле $(AB)_{1-x}(CD)_x$ или $(A_2)_{1-x}(CD)_x$, например $(GaAS)_{1-x}(ZnSe)_x$, или $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$.

Рассмотрим условия образования HTP замещения на основе соединений $A^{III}B^V$ и узкозонных элементарных полупроводников Ge, Sn. Для таких систем условия (4) и (5) имеют следующий вид:

$$\Delta z = (z_{\rm III} + z_{\rm V}) - (z_{\rm Ge} + z_{\rm Ge}) = \mathbf{0},$$

$$\Delta z = (z_{\rm III} + z_{\rm V}) - (z_{\rm Sn} + z_{\rm Sn}) = \mathbf{0},$$
 (6)

$$\begin{aligned} \Delta r &= |(r_{\rm III} + r_{\rm V}) - (r_{\rm Ge} + r_{\rm Ge})| \le 0.1 (r_{\rm Ge} + r_{\rm Ge}),\\ \Delta r &= |(r_{\rm III} + r_{\rm V}) - (r_{\rm Ge} + r_{\rm Ge})| \le 0.1 (r_{\rm III} + r_{\rm V}),\\ \Delta r &= |(r_{\rm III} + r_{\rm V}) - (r_{\rm Sn} + r_{\rm Sn})| \le 0.1 (r_{\rm Sn} + r_{\rm Sn}),\\ \Delta r &= |(r_{\rm III} + r_{\rm V}) - (r_{\rm Sn} + r_{\rm Sn})| \le 0.1 (r_{\rm III} + r_{\rm V}), \end{aligned}$$

где z_{III} , z_{V} , z_{Ge} и z_{Sn} — валентности; r_{III} , r_{V} , r_{Ge} и r_{Sn} — ковалентные радиусы элементов группы III, V и элементарных полупроводников Ge и Sn соответственно.

Исходя из условий (6) и (7) нами была составлена табл. 1, на основе которой можно судить о перспективности получения того или иного твердого раствора. В этой таблице представлены некоторые соединения $A^{III}B^V$, Ge_2 и Sn_2 , значения их запрещенных зон, суммы ковалентных радиусов атомов их элементов, а также величины Δr , удовлетворяющие (7). Как видно из табл. 1, Ge_2 могут образовывать НТР замещения между фосфидами, арсенидами и антимонидами в 9, а Sn_2 между арсенидом индия и антимонидами в 4 случаях. В то же время образование НТР замещения Ge_2 с нитридами, Sn_2 с нитридами, фосфидами и арсенидами, за исключением InAs, незначительно.

Отметим, что система Sn_2 —InSb также входит в число перспективных пар, образующих HTP замещения. В работе [10] сообщены некоторые предварительные результаты нашей работы по получению HTP замещения $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$.

2.2. Методика выращивания эпитаксиального слоя твердого раствора (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x

Твердые растворы $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ выращивались методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема индиевого раствора-расплава в атмосфере очищенного палладием водорода на технологической установке с вертикально расположенным реактором [11]. В графитовой кассете реактора укреплялись горизонтально расположенные подложки, отделенные друг от друга графитовыми подпорками. В пространство между двумя — верхними и нижними подложками через боковые прорезы кассеты заливался жидкий раствор-расплав. Расстояние между верхними и нижними подложками варьировалось в пределах 0.25-2.5 мм. Тем самым регулировался объем раствора-расплава. Подложками служили полированные пластины GaAs диаметром 20 мм, с кристаллографической ориентацией (100), *п*-типа проводимости с концентрацией носителей $(4-7) \cdot 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$.

Технологический режим допускал варьировать следующие параметры: компонентный состав растворарасплава, расстояние между верхними и нижними подложками, начало и окончание температуры кристаллизации выращиваемого слоя, скорость принудительного охлаждения раствора-расплава.

При выборе металлического растворителя для приготовления жидкого раствора—расплава была изучена растворимость InSb в разных металлических растворителях. Самым приемлемым растворителем по технологическим соображениям оказался In. Растворимость InSb определялась в интервале температур 220–450°С методом потери веса образцов антимонида индия, помещенных в жидкий индий и выдержанных в нем до насыщения раствора. При этом учитывалось влияние Sn на растворимость InSb. Состав раствора-расплава In–Sb–Sn рассчитывался на основе литературных данных [12] и результатов предварительных опытов с учетом растворимости бинарных компонентов.



Рис. 1. Тетраэдрическая решетка твердого раствора замещения $(GaAs)_{1-x}(InSb)_x$.

Рост эпитаксиальных слоев осуществлялся варьированием температуры начала кристаллизации от 300 до 400°С, скорости принудительного охлаждения от 0.5 до 3 град/мин. В зависимости от режима роста толщина эпитаксиальных слоев изменялась в пределах 4-15 мкм. Специально не легированные слои имели р-тип проводимости. Оптимальный режим роста имел следующие параметры: температурный интервал роста — 325-250°С, толщина раствора-расплава — 1 мм, скорость охлаждения — 1 град/мин. В начальный момент роста из раствора-расплава происходит кристаллизация InSb, поскольку при выбранной температуре эпитаксии раствор является насыщенным по отношению к InSb. При более низких температурах создаются условия для выращивания твердого раствора $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$, так как при этих температурах раствор-расплав становится пересыщенным антимонидом индия и оловом. При соблюдении этих условий нам удалось получить кристаллически совершенные, зеркально-гладкие эпитаксиальные пленки твердого раствора $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ на GaAs-подложках.

Поскольку периолы кристаллических решеток GaAs (5.653 Å) и InSb (6.475 Å) отличаются, выращивание InSb на арсенид-галлиевых подложках без буферного или без варизонного слоев $(GaAs)_{1-x}(InSb)_x$ (x = 0-1), по-видимому, будет очень сложным [13,14]. Раствор-расплав не был разбавлен арсенидом галлия; следовательно, после контакта подложки с индиевым раствором-расплавом при заданной температуре происходит небольшое подрастворение подложки, и в начальный момент в растворе на фронте кристаллизации будут присутствовать растворенные молекулы GaAs. Исходя из принципа подобия, т.е. подобные растворяются в подобном, можно предположить, что в начальный момент роста происходит кристаллизация варизонного слоя твердого раствора замещения $(GaAs)_{1-x}(InSb)_x$. Тетраэдрическая решетка такого слоя представлена на рис. 1.

Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып. 7

Как видно из рис. 1, тетраэдрические решетки твердого раствора $(GaAs)_{1-x}(InSb)_x$ имеют как Ga–As, In–Sb, так и связи Ga–Sb, In–As. Отличие ковалентных радиусов атомов молекул GaAs и InSb (табл. 1)

$$\Delta r = |(r_{\text{Ga}} + r_{\text{As}}) - (r_{\text{In}} + r_{\text{Sb}})| = 0.36 \text{ Å}$$

составляет больше 12%. Однако отличие ковалентных радиусов атомов молекул GaAs и GaSb, GaAs и InAs, а также InSb и GaSb, InSb и InAs (табл. 1)

$$\begin{split} \Delta r &= |(r_{Ga} + r_{As}) - (r_{Ga} + r_{Sb})| = 0.18 \text{ Å}, \\ \Delta r &= |(r_{Ga} + r_{As}) - (r_{In} + r_{As})| = 0.18 \text{ Å}, \\ \Delta r &= |(r_{In} + r_{Sb}) - (r_{Ga} + r_{Sb})| = 0.18 \text{ Å}, \\ \Delta r &= |(r_{In} + r_{Sb}) - (r_{In} + r_{As})| = 0.18 \text{ Å}, \end{split}$$

составляет меньше 7.4%. Следовательно, эти молекулы удовлетворяют условиям (6), (7) и при определенных термодинамических условиях образуют НТР замещения, подобно тому как отмечалось в [15] для твердого раствора $(GaSb)_{1-x-y}(Si_2)_x(GaAs)_y$. Следует отметить, что параметры решетки GaSb (6.095 Å) и InAs (6.058 Å) имеют промежуточное значение между GaAs и InSb. Таким образом, переходная область представляет собой слой с изменяющимся составом. Этот слой, обеспечивая плавный переход от GaAs к InSb, снимает механическое напряжение в переходной области подложка–пленка, в результате чего постепенно уменьшается отрицательная роль несоответствия параметров решетки.

3. Структурные и фотоэлектрические измерения параметров гетероструктур $n-(GaAs)-p-(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ $(0 \le x \le 0.05)$

3.1. Структурные исследования

Структурное исследование полученных эпитаксиальных слоев осуществлялось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1. Дифракционные спектры регистрировались путем непрерывной записи на излучениях медного анода ($\lambda_{\alpha} = 1.5418$ Å, $\lambda_{\beta} = 1.3922$ Å) по схеме θ -2 θ в режиме пошагового сканирования. Напряжение и ток анода составляли 30 кВ и 10 мА соответственно. Время экспозиции варьировалось в интервале 1–3 ч.

На рис. 2 представлены дифрактограммы гетероструктур *n*-GaAs-*p*-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x ($0 \le x \le 0.05$). Видно, что в дифракционной картине эпитаксиального слоя присутствуют два ярко выраженных селективных структурных рефлекса с очень большой и небольшой интенсивностью. Анализ показал, что самый интенсивный узкий рефлекс при $2\theta = 41.97^{\circ}$ обусловлен рассеянием рентгеновских квантов от базовых плоскостей серии {300} решетки пленки InSb и имеет ширину $\omega \approx 1.62 \cdot 10^{-3}$ рад.

Менее интенсивный узкий рефлекс при $2\theta = 41.85^{\circ}$ обусловлен рассеянием рентгеновских лучей от плоскостей решетки твердого раствора $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ и имеет ширину $\omega \approx 8.61 \cdot 10^{-4}$ рад. Узкая ширина пиков и отсутствие других пиков в дифрактограмме свидетельствуют о высокой степени совершенства кристаллической решетки эпитаксиального слоя, т.е. выращенные пленки являются монокристаллическими. Однако форма пика при $2\theta = 41.97^{\circ}$ синглетная и имеет некоторую асимметричность со стороны большого угла рассеяния, т.е. полное расщепление по излучениям α_1 и α_2 отсутствует. Это говорит о наличии остаточных упругих микронапряжений ростового характера в кристаллической решетке исследуемой пленки [16]. Предполагаем, что в данном случае области с упругими микронапряжениями в решетке эпитаксиального слоя в основном вызываются различными ковалентными радиусами атомов молекул подложки $(r_{\rm Ga}+r_{\rm As}=2.44\,{\rm \AA})$ и твердого раствора $(r_{\rm In}+r_{\rm Sb}=2.80\,{\rm \AA},\,r_{\rm Sn}+r_{\rm Sn}=2.80\,{\rm \AA}).$

На основе данных дифрактограмм был определен параметр решетки пленки из выражения $a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ [17], где d_{hkl} — расстояние между атомными плоскостями с индексами hkl. Условие дифракции рентгеновских лучей на атомных межплоскостных расстояниях описывается уравнением Вульфа-Брэгга, которое имеет вид $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ (θ — угол отражения рентгеновских лучей, или брэгговский угол, λ — длина волны используемого излучения). Параметры решетки эпитаксиального слоя InSb и твердого раствора (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x составляли $a_{InSb} = 6.475$ Å и $a_{ss.} = 6.486$ Å соответственно.

Исследования химического состава поверхности и скола выращенных эпитаксиальных слоев $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ были проведены на рентгеновском микроанализаторе "Jeol" JSM 5910 LV-Japan. Результаты рентгеновского микроанализа и растровых картин по сколу и по поверхности показали, что эпитаксиальные слои не содержат металлических включений и распределение компонентов по поверхности эпитаксиального



Рис. 2. Дифрактограмма гетероструктур n-(GaAs) - p- $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ $(0 \le x \le 0.05).$



Рис. 3. Прямые ветви вольт-амперных характеристик гетероструктур *n*-GaAs-*p*-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x ($0 \le x \le 0.05$) при различных температурах *T*, K: 1 - 77, 2 - 298, 3 - 388.

слоя однородное, а в объеме твердого раствора $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ изменяется в пределах x = 0-0.05. Вся поверхность подложки была покрыта прочно соединенной с ней сплошной пленкой, а поверхность слоя была зеркальная.

3.2. Вольт-амперная характеристика гетероструктур *n*-GaAs-p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x ($0 \le x \le 0.5$)

Для исследования вольт-амперной характеристики (BAX) гетероструктур *n*-GaAs-*p*-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x ($0 \le x \le 0.05$) путем вплавления капелек индия к структуре создавались омические контакты. ВАХ в прямом направлении, представленные на рис. 3 в полулогарифмическом масштабе, измерялись при различных температурах — 77, 298 и 388 К.

Начальный участок ВАХ (до 0.7 В) хорошо описывается известной экспоненциальной зависимостью, полученной Стафеевым [18] для диодных *p*-*n*-структур с омическим тыловым контактом:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{ckT}\right) \tag{8}$$

и уточненной в [19] для p-i-n-структур. Значения показателя c в экспоненте и предэкспоненциальный множитель I_0 , вычисленные из экспериментальных данных ВАХ для различных темперктур, приведены в табл. 2.

Зависимость (8) характерна для так называемого "длинного" структурного p-n-диода, т. е. когда $d/L_n > 1$, где d — длина базы, $L_n = \sqrt{D_n \tau}$ — диффузионная длина неосновных носителей. Электронные процессы, обусловленные модуляцией заряда при прохождении тока через структуру, в основном определяются переходным слоем и твердым раствором p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x.

Таблица 2. Значения показателя *с* в экспоненте и предэкспоненциального множителя I_0 в соотношении (8), а также диффузионной длины неосновных носителей L_n , произведения подвижности на время жизни неосновных носителей $\mu_n \tau_n$ и удельного сопротивления ρ твердого раствора p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x (0 $\le x \le 0.05$), рассчитанные по соотношениям (9), (10)

Т,К	С	I_0, A	L_n , мкм	$\mu_n \tau_n, \ \mathrm{cm}^2/\mathrm{B}$	ho, Ом · см
77 298 388	7.9 2.5 2.2	$\begin{array}{c} 1.4\cdot 10^{-7} \\ 5.6\cdot 10^{-7} \\ 3.0\cdot 10^{-6} \end{array}$	2.29 4.17 5.66	$7.90 \cdot 10^{-6} 6.76 \cdot 10^{-6} 9.57 \cdot 10^{-6}$	1148 17 12

Поэтому в качестве толщины базы принимали толщину эпитаксиального слоя, которая составляла $d \approx 12$ мкм.

Показатель c в экспоненте (8) описывается выражением [19]

$$c = \frac{2b + \operatorname{ch}\left(\frac{d}{L_n}\right) + 1}{b+1},\tag{9}$$

где $b = \mu_n / \mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок. Для нелегированного InSb отношение μ_n/μ_p составляет $b \approx 21$ [22]. С повышением концентрации легирующих примесей подвижность носителей быстро падает. С учетом этого факта для оценки параметров твердого раствора p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x мы принимали b = 15. Тогда с помощью выражения (9) можно определить d/L_n , которое принимает значения 5.25, 2.88 и 2.12 для температур 77, 298 и 388 К соответственно. Затем можно найти диффузионную длину неосновных носителей Ln. Это позволяет определить произведение подвижности на время жизни неосновных носителей $\mu_n \tau_n = q L_n^2 / kT$, значения которых приведены в табл. 2. Небольшое возрастание произведения $\mu_n \tau_n$ с повышением температуры от комнатной до 388 К, вероятно, объясняется перезарядкой глубоких центров.

Предэкспоненциальный множитель I_0 в зависимости (8) описывается выражением [18]

$$I_0 = \frac{kT}{q} \frac{Sbch\left(\frac{d}{L_n}\right)}{2(b+1)L_n\rho tg\left(\frac{d}{2L_n}\right)},\tag{10}$$

где S — площадь образца, ρ — удельное сопротивление. По соотношению (10) были найдены расчетные значения удельного сопротивления эпитаксиального слоя твердого раствора при различных температурах, которые приведены в табл. 2.

Из ВАХ, показанных на рис. 3, видно, что вслед за обычной экспоненциальной зависимостью на всех ВАХ независимо от температуры появляются сублинейные участки (в диапазоне V > 0.9 В), где ток слабо зависит от приложенного напряжения. По-видимому, эти участки ВАХ могут быть хорошо описаны в рамках теории "эффекта инжекционного обеднения" [20]. В случае этого эффекта ВАХ описывается закономерностью вида

$$V = V_0 e^{Iad/S}.$$
 (11)

Известно [19–21], что такая ВАХ (11) реализуется в полупроводниковых структурах, содержащих высокие

концентрации глубоких примесей, в условиях встречных направлений амбиполярной диффузии и дрейфа, причем в этом случае параметр *a* описывается простым выражением:

$$a = \frac{1}{2qD_p N_t},\tag{12}$$

где N_t — концентрация глубоких примесей, D_p — коэффициент диффузии основных носителей $D_p = kT\mu_p/q$.

Для реализации этого режима, получившего впоследствии название эффекта инжекционного обеднения, необходимо соблюдение условия Iad/S > 2. В нашем случае при всех температурах Iad/S > 3, т.е. это требование выполняется.

Параметр *а* легко вычислить из соответствующих сублинейных участков ВАХ (11):

$$a = \frac{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)S}{(I_2 - I_1)d},\tag{13}$$

где $(I_1, V_1), (I_2, V_2)$ — точки, выбранные на экспериментальных кривых участков инжекционного обеднения.

Поскольку мы имеем ВАХ, соответствующие различным температурам, мы можем по формуле (13) вычислить значения параметра *а* при различных температурах, которые приведены в табл. 3.

Знание величины *а* позволяет из формулы (12) вычислить произведение подвижности основных носителей μ_p на концентрацию глубоких примесей N_t , ответственных за появление сублинейного участка (11), значения которого приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, значение $\mu_p N_t$ уменьшается с ростом температуры. Поскольку в исследуемом диапазоне температур концентрация глубоких примесей вряд ли может измениться, можно предположить, что изменения $\mu_p N_t(T)$ обусловлены изменениями подвижности основных носителей с

Таблица 3. Значения параметра *a*, произведения подвижности основных носителей μ_p на концентрацию глубоких примесей N_t твердого раствора p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x (0 $\leq x \leq$ 0.05) при различных температурах

Т,К	<i>а</i> , см/А	$\mu_p N_t$, $cm^{-1}B^{-1}c^{-1}$
77	$1.40 \cdot 10^{3}$ 1.27 \cdot 10^{3}	$3.37 \cdot 10^{17}$ 9.57 \cdot 10^{16}
388	$2.15 \cdot 10^3$	$4.34 \cdot 10^{16}$

температурой. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в твердом растворе $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ большую роль в механизме подвижности играет рассеяние носителей на глубоких примесях.

3.3. Спектральная зависимость фоточувствительности гетероструктур *n*-GaAs-*p*-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x ($0 \le x \le 0.05$)

В результате эпитаксии были получены неизотипные гетероструктуры *n*-GaAs-p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x с переходным варизонным буферным слоем, состоящим из HTP замещения (GaAs)_{1-x}(InSb)_x. Состав переходного слоя меняется по толщине пленки; ближе к подложке преобладает GaAs, а по мере роста пленки мольное содержание InSb растет. Для выяснения роли компонентов буферного слоя экспериментально исследовали спектральную зависимость фоточувствительности изготовленных структур с помощью инфракрасного спектрометра ИКС-21. Результаты измерений представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что фоточувствительность исследованных структур охватывает широкий диапазон энергии фотонов от 0.3 до 1.8 эВ.

Видно, что в спектральной зависимости присутствует пик фоточувствительности в коротковолновой области спектра при значениях энергии фотонов $E_{\rm ph} \approx 1.1$ эВ (рис. 4). По-видимому, подъем чувствительности при $E_{\rm ph} \approx 1.1$ эВ обусловлен примесями GaAs, присутствующими в переходной области между подложкой GaAs и эпитаксиальным слоем твердого раствора (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x. Ближе к эпитаксиальному слою твердого раствора (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x мольное содержание GaAs составляет меньше 1%. Как видно из рис. 1, в тетраэдрической решетке переходного слоя твердого раствора (GaAs)_{1-x}(InSb)_x имеются четыре вида связи: Ga-As, Ga-Sb, In-As и In-Sb. Энергия ионизации



Рис. 4. Спектральная фоточувствительность гетероструктур *n*-GaAs-p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x ($0 \le x \le 0.05$) при комнатной температуре.

этих связей характеризуется значениями запрещенных зон соответствующих полупроводниковых соединений $E_{g,GaAs} = 1.44$ эВ, $E_{g,GaSb} = 0.79$ эВ, $E_{g,InAs} = 0.46$ эВ и $E_{g,InSb} = 0.18$ эВ. Следовательно, ковалентная связь между атомами молекул GA-As прочнее, чем связи Ga-Sb, In-As и In-Sb. Однако, когда молекула GaAs находится в окружении молекул InSb в тетраэдрической решетке твердого раствора (рис. 1), связь Ga-As ослабляется под влиянием окружающих ее молекул до значения ~ 1.1 эВ, что, по-видимому, обусловливает возникновение примесного уровня GaAs, расположенного в валентной зоне твердого раствора. Такие валентнозонные примесные уровни были обнаружены и в других материалах, в частности уровни C [23], CdS [24] и ZnSe [25] в Si.

Фоточувствительность структуры начинается с энергии фотонов $E_{\rm ph} \approx 0.3$ эВ (рис. 4), отсутствие полноты поглощения твердого раствора (InSb)_{1-x}(Sn₂)_x связано с тонкостью верхнего подслоя твердого раствора. Спад фоточувствительности в коротковолновой области обусловлен глубиной залегания разделяющего барьера p-n-перехода, составляющей в нашем случае ~ 12 мкм, которая больше длины диффузии неосновных носителей $L_n = 4.2$ мкм. Следовательно, фотоносители, генерированные фотонами $E_{\rm ph} > 1.8$ эВ, не доходят до разделяющего барьера p-n-перехода и не дают вклад в фототок.

4. Заключение

Таким образом, показана принципиальная возможность выращивания совершенных монокристаллических эпитаксиальных слоев твердого раствора $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ ($0 \le x \le 0.05$) на подложках GaAs методом жидкофазной эпитаксии из индиевого растворарасплава с параметром решетки антимонида индия $a_{InSb} = 6.475$ Å и твердого раствора $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ ($0 \le x \le 0.05$) с $a_{s.s.} = 6.486$ Å.

Показано, что промежуточная переходная область обладает рядом интересных свойств. Выращенные эпитаксиальные слои могут быть использованы как подложечный материал для дальнейшего осаждения на них полупроводниковых пленок на основе антимонида индия и его твердых растворов.

Список литературы

- А.Н. Баранов, Б.Е. Джуртанов, А.Н. Именков, А.А. Рогачев, Ю.М. Шерняков, Ю.П. Яковлев. ФТП, 20 (12), 2217 (1986).
- [2] G. Bougnot, mF. De Lannoy. J. Electrochem. Soc., 135, 783 (1988).
- [3] A. Mabbit, A. Parker. Sens. Rev., 16 (3), 38 (1996).
- [4] A. Krier, H.H. Gao, V.V. Sherstnev, Yu.P. Yakovlev. J. Phys. D: Appl. Phys., 32, 3117 (1999).
- [5] Р.Х. Акчурин, Т.В. Сахарова. Письма ЖТФ, 18 (10), 16 (1992).
- [6] Р.Х. Акчурин, О.В. Акимов. ФТП, 29 (2), 362 (1995).

- [7] Н.Н. Сирота. Физико-химическая природа фаз переменного состава (Минск, Наука и техника, 1970).
- [8] M.S. Saidov. Appl. Solar Energy, 33 (5), 48 (1997).
- [9] M.S. Saidov. Appl. Solar Energy, **35** (3), 48 (1999).
- [10] А.С. Саидов, А.Ш. Раззаков, Д.В. Сапаров. Письма ЖТФ, **28** (22), 7 (2002).
- [11] А.С. Саидов. Узб. физ. журн., 4, 48 (1993).
- [12] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов (М., Металлургиздат, 1962) т. П. [Пер. с англ.: М. Hansen, K. Anderko. Constitution of binary alloys (Toronto-London-N.Y., 1958) v. II].
- [13] Ж.И. Алфёров. Наука и общество (СПб., Наука, 2005).
- [14] А.С. Саидов. Матер. 3-й Межд. конф., посвященной 15-летию независимости Узбекистана, "Фундаментальные и прикладные вопросы физики" (Ташкент, 2006) с. 279.
- [15] Ш.Н. Усмонов, А.С. Саидов, А.Ю. Лейдерман, Д. Сапаров, К.Т. Холиков. ФТП, 43 (8), 1131 (2009).
- [16] В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. *Теория рассеяния рентеновских лучей* (М., Изд-во МГУ, 1972).
- [17] Е.Ф. Вегман, Ю.Г. Руфанов, И.Н. Федорченко. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография (М., Металлургия, 1990).
- [18] В.И. Стафеев. ЖТФ, 28 (8), 1631 (1958).
- [19] Э.И. Адирович, П.М. Карагеоргий–Алкалаев, А.Ю. Лейдерман. Токи двойной инжекции в полупроводниках (М., Сов. радио, 1978).
- [20] A.Yu. Leiderman, P.M. Karageorgy–Alkalaev. Sol. St. Commun., 27, 339 (1978).
- [21] П.М. Карагеоргий–Алкалаев, А.Ю. Лейдерман. Фоточувствительность полупроводниковых структур с глубокими примесями (Ташкент, Фан, 1981).
- [22] О. Маделунг. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп (М., Мир, 1967) [Пер. с англ.: О. Madelung. Physics of III-V Compounds (N.Y.-London-Sydney, 1964)].
- [23] A.S. Saidov, M.S. Saidov, Sh.N. Usmonov, D. Saparov. Appl. Solar Energy, 41 (2), 80 (2005).
- [24] А.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, К.Т. Холиков, Д. Сапаров. Письма ЖТФ, 33 (20), 5 (2007).
- [25] Ш.Н. Усмонов, А.С. Саидов, М.С. Саидов, К.А. Амонов. Гелиотехника, 1, 13 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

Growth of $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ films on gallium arsenide substrate by liquid phase epitaxy method

A.S. Saidov, M.S. Saidov, Sh.N. Usmonov, U.P. Asatova*

Physicotechnical Institute,

Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100084 Tashkent, Uzbekistan * Urgench State University, 220100 Urgench, Uzbekistan

Abstract It has been shown possibility of growing of continuous solid replacement solution $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ (0 < x < 0.05) on GaAs substrates by liquid-phase epitaxy method from indium solution-melting. Roentgenograms, spectral characteristics and current-voltage ones of obtained *n*-GaAs-p-(InSb)_{1-x}(Sn₂)_x heterostructures are investigated at verious temperatures. Parameters of the solid solution $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ lattice are defined. At small voltage (to 0.7 V) current-voltage characteristic of these structures at direct bias is described by exponential dependence $I = I_0 \exp(qV/kT)$ and at the bigger voltage (V > 0.9V) sublinear I(V) dependence of type $V \approx V_0 \exp(Jad)$ takes place. Experimental results are explained by "injection depletion" effect theory. It has shown that the basic carriers mobility product on concentration of deep impurity centers decreases at temperature increasing.