

Выращивание пленок твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и исследование их структурных и некоторых фотоэлектрических свойств

© А.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 11 января 2012 г. Принята к печати 18 января 2012 г.)

На основе химических элементов IV группы, исходя из зарядового состояния и близости ковалентных радиусов молекул растворобразующих компонентов, предсказана возможность образования твердых растворов замещения, таких как: $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{SnC})_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{SiSn})_x$, $(\text{SiC})_{1-x}(\text{GeC})_x$, $(\text{GeC})_{1-x}(\text{SnC})_x$, $(\text{SiGe})_{1-x}(\text{SnC})_x$. Выращены монокристаллические пленки твердого раствора замещения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) на подложках Ge методом жидкофазной эпитаксии. Исследованы рентгенограммы, спектральная фоточувствительность и вольт-амперные характеристики полученных гетероструктур $n\text{-Ge-p-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Получены значения параметров решетки эпитаксиальной пленки $a_f = 5.6812 \text{ \AA}$ и подложки $a_s = 5.6561 \text{ \AA}$. Спектральная фоточувствительность гетероструктур $n\text{-Ge-p-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ охватывает диапазон энергии фотонов от 0.4 до 1.4 эВ. Показано, что прямая ветвь вольт-амперных характеристик исследованных структур при малых напряжениях (до 0.5 В) описывается экспоненциальной зависимостью $I = I_0 \exp(qV/ckT)$, а при больших ($V > 0.5 \text{ В}$) степенной зависимостью $I \propto V^\alpha$, со значениями: $\alpha = 2$ при $V = (0.5-0.9) \text{ В}$, $\alpha = 1.3$ при $V = (0.9-1.4) \text{ В}$ и $\alpha = 2$ при $V > 1.4 \text{ В}$. Экспериментальные результаты объясняются на основе модели двойной инжекции для $n\text{-p-p}$ -структуры с помощью дрейфового механизма переноса тока в режиме омической релаксации с учетом инерционности электронного обмена внутри рекомбинационного комплекса.

1. Введение

Исследования технологии получения и изучение физических свойств двух- и многокомпонентных сложных полупроводниковых материалов на основе полупроводниковых и полуметаллических элементов IV группы показали перспективность этих материалов. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что при определенном подборе компонентов и легирующих примесей можно управлять их эксплуатационными параметрами и функциональными возможностями [1-4]. В этих исследованиях основное внимание уделялось оптическим [5,6], термодинамическим [7,8] свойствам и структурным особенностям [9,10] кристаллов твердых растворов (ТР) $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$, $\text{Si}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{C}_y$. В зависимости от компонентного состава ширина запрещенной зоны таких полупроводников меняется в широком интервале — от ~ 0.3 до $\sim 2 \text{ эВ}$, следовательно, они могут быть применены как активные элементы оптоэлектронных приборов, работающих в дальней и ближней инфракрасной области спектра излучения.

В последние годы эпитаксиальные слои $\text{A}_{1-x}^{\text{IV}}\text{B}_x^{\text{IV}}$, выращенные на Si-подложках, находят все более эффективное применение в опто-, микро- и наноэлектронике в качестве доступных подложек. Слои ТР $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с разной величиной x перекрывают параметр решетки от равного Si ($a = 5.4198 \text{ \AA}$) до равного Ge ($a = 5.6560 \text{ \AA}$), следовательно, на них можно наращивать разные полупроводниковые соединения класса $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ с минимальной плотностью дислокаций несоответствия.

На Si/SiGe-подложках выращены слои GaAs и получены светодиодные структуры, интегрированные с высокоскоростными цифровыми схемами для световой передачи и обработки сигналов [11]. SiGe-подложки, полученные с применением низкоэнергетической плазмы, были использованы для роста пленок GaAs и получены однокадажные фотоэлементы для солнечных батарей [12].

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований по жидкофазному выращиванию, а также структурных и некоторых фотоэлектрических свойств узкозонного ТР $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$.

2. Методика выращивания твердых растворов замещения

2.1. Условия образования непрерывных твердых растворов замещения на основе элементарных полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$

Основное положение нашего рассмотрения состоит в том, что молекулярные элементы IV группы типа C_2 , Si_2 , Ge_2 , Sn_2 и комбинации элементов типа SiC, GeC, SnC, SiGe, SiSn, GeSn, не проявляющиеся на традиционных диаграммах состояний в виде соединений, рассматриваются как новые химические соединения, которые в качестве компонентов системы участвуют в образовании ТР замещения. Для прогноза о возможных ТР на основе элементов IV группы мы исходим из термодинамического принципа кристаллохимии, заключающегося в том, что в любой физико-химической системе, компонентами которой являются химические элементы, существует

[†] E-mail: amin@uzsci.net, sh_usmonov@rambler.ru

химическое взаимодействие между атомами или молекулами. 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 [13].

Если при смещении двух химических элементов или соединений и образовании их ТР энергия упругих искажений кристаллической решетки растворителя за счет растворения чужеродного элемента (вхождения его атома) достаточно мала, то изменение энтальпии $\Delta H_{\text{displ}} \ll T\Delta S_{\text{displ}}$ и изменение термодинамического потенциала Z системы

$$\Delta Z_{\text{displ}} = \Delta H_{\text{displ}} - T\Delta S_{\text{displ}} < 0, \quad (1)$$

где H_{displ} — энтальпия смещения, S_{displ} — энтропия смещения, T — абсолютная температура. Поэтому существуют многочисленные случаи, когда при благоприятных термодинамических условиях образуются ТР замещения в соответствии с ростом ΔS_{displ} .

Температура образования молекул (реакции) T_r , ниже которой следует выращивать эпитаксиальные слои ТР, ограничена тем, что энергия связи E_b между атомами молекул соединения

$$E_b > \frac{\gamma}{N} \approx kT_r, \quad (2)$$

где N — число атомов твердого раствора, γ — энергия его тепловых колебаний при T_r , k — постоянная Больцмана. Минимальная температура выращивания ТР лимитируется скоростью диффузии атомов и молекул на поверхности растущего кристалла (границе фаз), обеспечивающей образование поверхностного (двумерного) твердого раствора.

При охлаждении до температур эпитаксии $T \leq T_r$ в исходной фазе образуются молекулы A_2 и BC (A , B , C — химические элементы). Если концентрация $N_{BC} \gg N_{A_2}$ и исходная фаза насыщена компонентом BC , то осаждается эпитаксиальный слой ТР $(BC)_{1-x}(A_2)_x$, а если $N_{A_2} \gg N_{BC}$, то имеет место насыщение A_2 — $(A_2)_{1-x}(BC)_x$. С другой стороны, в соответствии со статистическим законом распределения частиц систем по энергиям в исходной фазе происходит образование и распад молекул A_2 и BC , концентрация которых $N_{A_2}, N_{BC} \ll N_A, N_B, N_C$. Если время жизни молекул A_2 или BC больше, чем время их перехода от фронта кристаллизации в эпитаксиальный слой, то образуются $(BC)_{1-x}(A_2)_x$ или $(A_2)_{1-x}(BC)_x$, в зависимости от соотношения концентраций N_{A_2} и N_{BC} . При температуре эпитаксии не должна происходить диффузия компонентов в твердой фазе.

При определенных термодинамических условиях возможность образования ТР замещения химических элементов 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 [14,15] предложены условия образования ТР замещения в следующем виде:

$$\Delta z = \sum_{i=1} z_i^m = \sum_{i=1} z_i^n = 0, \quad (3)$$

$$\Delta r = \left| \sum_{i=1} r_i^m - \sum_{i=1} r_i^n \right| \leq 0.1 \sum_{i=1} r_i^m, \quad (4)$$

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 m и растворимого n соединений соответственно, $i = 1, 2, 3, 4$. Условие (3) предусматривает электронейтральность растворяемых химических элементов или соединений в растворяющем полупроводниковом материале. Оно выполняется, когда растворяемые элементы изовалентны относительно растворяющего полупроводника. Условие (4) предусматривает близость геометрических параметров растворяющего m и растворимого n соединений, исключающих возникновение значительных искажений кристаллической решетки в твердых растворах. Чем меньше Δr , тем меньше энергия упругих искажений кристаллической решетки, следовательно, тем больше кристаллическое совершенство ТР и тем больше растворимость n в m . Когда отличие суммы ковалентных радиусов атомов молекул растворобразующих компонентов больше чем 10%, образование ТР замещения этих компонентов незначительное.

Случай $i = 1$ выражает условие образования ТР замещения атомов химических элементов A, B, \dots растворителя атомами элементов C, D, \dots растворимого элемента или соединения по формуле $A_{1-x}C_x$ или $AB_{1-x}D_x$, например, $Si_{1-x}Ge_x, GaAs_{1-x}Sb_x$.

Если $i = 2$, то (3) и (4) выражают условия образования ТР замещения двух соседних атомов растворителя двухатомной молекулой растворимого полупроводника по формуле $(AB)_{1-x}(CD)_x$ или $(A_2)_{1-x}(CD)_x$, например, $(GaAs)_{1-x}(InP)_x, (GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ или $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$.

Рассмотрим условия образования ТР замещения на основе элементов IV группы. Для таких систем условия (3) и (4) имеют следующий вид:

$$\Delta z = (z_A + z_A) - (z_B + z_C) = 0, \quad (5)$$

$$\Delta r = |(r_A + r_A) - (r_B + r_C)| \leq 0.1(r_A + r_A),$$

$$\Delta r = |(r_A + r_A) - (r_B + r_C)| \leq 0.1(r_B + r_C), \quad (6)$$

где z_A, z_B и z_C — валентности, r_A, r_B и r_C — ковалентные радиусы элементов IV группы соответственно.

В таблице приведены значения суммы ковалентных радиусов атомов молекул элементов IV группы.

Значения суммы ковалентных радиусов атомов молекул элементов IV группы

$A_2^{IV}, A^{IV}B^{IV}$	C_2	Si_2	Ge_2	Sn_2	SiC	GeC	SnC	$SiGe$	$SiSn$	$GeSn$
$r_{IV} + r_{IV}, \text{Å}$	1.54	2.34	2.44	2.80	1.94	1.99	2.17	2.39	2.57	2.62

На основе данных таблицы и условий (5) и (6) мы отобрали 8 возможных случаев образования ТР замещения: $Si_{1-x}Ge_x$, $(Si_2)_{1-x}(SnC)_x$, $(Si_2)_{1-x}(SiSn)_x$, $(Sn_2)_{1-x}(SiSn)_x$, $(Ge_2)_{1-x}(GeSn)_x$, $(Sn_2)_{1-x}(GeSn)_x$, $(Ge_2)_{1-x}(SiSn)_x$, $(GeSi)_{1-x}(SiSn)_x$, $(GeSn)_{1-x}(SiSn)_x$, $(GeSi)_{1-x}(GeSn)_x$, $(SiC)_{1-x}(GeC)_x$, $(GeC)_{1-x}(SnC)_x$, $(SnC)_{1-x}(SiGe)_x$. Следует отметить, что Ge и Sn могут образовать ТР замещения в двух разновидных вариантах за счет замещения молекул Ge_2 и $GeSn$ или Sn_2 и $GeSn$ (рис. 1), при этом отличие суммы ковалентных радиусов атомов молекул Ge_2 , $GeSn$ и Sn_2 составляет ~ 7%. Поскольку $2r_{Ge} < r_{Ge} + r_{Sn}$, следовательно, молекулярная связь Ge–Sn, находясь в окружении Ge (рис. 1, a), будет сжиматься, а в окружении Sn, благодаря соотношению $2r_{Sn} > r_{Ge} + r_{Sn}$, растягиваться. Такие упругие деформации и гибридизации электронных оболочек GeSn с окружающими атомами приводят к появлению своего рода энергетического спектра ковалентных связей Ge–Sn в тетраэдрической решетке ТР. Под воздействием окружающих, более сильно связанных Ge–Ge следует ожидать усиления энергии связи атомов молекул Ge–Sn, а под воздействием более слабо связанных Sn–Sn — ее уменьшения.

В случае элементов Ge, Si и Sn существуют 4 возможные разновидности образования ТР замещения: $(Ge_2)_{1-x}(SiSn)_x$, $(GeSi)_{1-x}(SiSn)_x$, $(GeSn)_{1-x}(SiSn)_x$, $(GeSi)_{1-x}(GeSn)_x$. Поведение молекул SiSn и GeSn в тетраэдрической решетке твердого раствора в зависимости от окружающих его атомов будет различным.

Следует отметить, что возможность образования ТР замещения C_2 с Si_2 , Ge_2 , Sn_2 , SiC , GeC , SnC , $SiGe$, $SiSn$, $GeSn$; Si_2 с SiC , GeC , $GeSn$; Ge_2 с SiC , GeC , SnC ; Sn_2 с SiC , GeC , SnC , $SiGe$ незначительная.

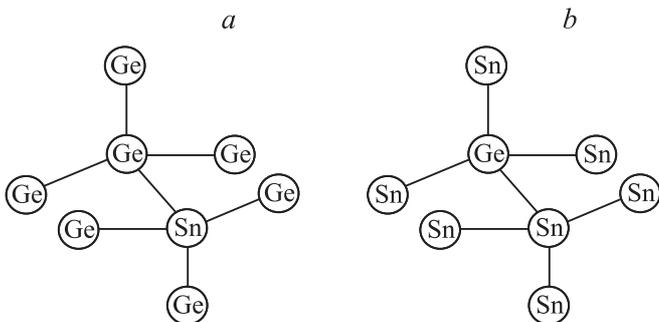


Рис. 1. Пространственные конфигурации двух тетраэдрических связей твердого раствора замещения $(Ge_2)_{1-x}(GeSn)_x$ — (a) и $(Sn_2)_{1-x}(GeSn)_x$ — (b).

Отметим, что система Ge–Sn также входит в число перспективных пар, образующих ТР замещения. В работе [4] сообщены некоторые предварительные результаты нашей работы по получению ТР замещения $Ge_{1-x}Sn_x$.

2.2. Методика выращивания эпитаксиального слоя твердого раствора $Ge_{1-x}Sn_x$

Твердые растворы $Ge_{1-x}Sn_x$ были выращены методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема Sn раствора-расплава принудительным охлаждением в атмосфере очищенного палладием водорода. Для выращивания слоев нами был использован кварцевый реактор вертикального типа с горизонтально расположенными подложками. В качестве подложек были использованы пластинки Ge с удельным сопротивлением $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, кристаллографической ориентацией (111). Диаметр и толщина подложки составляли 50 мм и ~ 400 мкм соответственно. Сначала в реакторе создавали вакуум до остаточного давления 10^{-2} Па, затем в течение 15 мин через реактор пропускался очищенный палладием водород и после этого начинался процесс нагревания. Когда температура доходила до необходимого значения, система переключалась в автоматический режим. В течение 40 мин производилась гомогенизация раствора-расплава. Потом подложки на графитовом держателе приводились в контакт с раствором-расплавом и после заполнения зазоров между подложками раствором-расплавом поднимались на 1 см выше уровня раствора. Состав раствора-расплава был получен на основе результатов предварительных исследований системы Sn + Ge, Sn + Ge + Zn, Sn + Ge + SnSe и литературных данных [16].

В начальный момент роста из раствора-расплава происходит кристаллизация Ge, поскольку при выбранной температуре эпитаксии раствор является насыщенным по отношению к Ge. При более низких температурах создаются условия для выращивания твердого раствора $Ge_{1-x}Sn_x$. Образцы выращивались при различных значениях параметров жидкостной эпитаксии. Варьировались состав раствора-расплава, начало температуры кристаллизации, скорость охлаждения оловянного раствора-расплава, расстояние между верхними и нижними подложками.

Содержание Sn, а также однородность распределения компонентов как по толщине эпитаксиального слоя, так и в направлениях, параллельных фронту кристаллизации, зависят от состава раствора-расплава и температуры начала кристаллизации. С увеличением содержания Zn, особенно ZnSe в растворе-расплаве, содержание олова в ТР резко возрастало, что, вероятно, связано с влиянием третьего компонента на эффективное значение коэффициента распределения [17]. Установлено также, что с повышением температуры начала кристаллизации при одинаковых условиях и состава раствора-расплава увеличивается содержание Sn в ТР $Ge_{1-x}Sn_x$. В выращенных эпитаксиальных слоях ТР из раствора-расплава Ge + Sn + ZnSe при температуре

начала кристаллизации 740°C содержание Sn составляло $x = 0.1$, а при 540°C — $x = 0.03$. Анализ спектров рентгенофлуоресценции до и после последовательных удалений части выращенных слоев, которые содержат пики с высокими интенсивностями, соответствующими германию ($\lambda = 1.244 \text{ \AA}$) и олову ($\lambda = 0.925 \text{ \AA}$), показал, что содержание Ge и Sn в ТР одинаково по площади пленок и вдоль направления роста слоев. Толщина слоев пленок изменялась в интервале 3–35 мкм в зависимости от режима роста и от толщины зазора между подложками.

Качество эпитаксиальных слоев $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ зависело также от скорости принудительного охлаждения, значение которой варьировалось в интервале 0.5–7.5 град/мин, что соответствовало фактической скорости кристаллизации слоев 0.13–0.20 мкм/мин. Структурное совершенство выращиваемых слоев при прочих равных условиях зависело также от величины зазора между горизонтально расположенными подложками, значение которого можно было варьировать в интервале 0.25–2.5 мм при помощи специальных графитовых подпорок. При значениях величины зазора меньше чем 0.25 мм рост эпитаксиальных слоев вообще не наблюдался, вероятно, из-за отсутствия смачиваемости подложек раствором-расплавом. Наиболее совершенные по структуре слои твердых растворов как на верхних, так и на нижних подложках выращены при значениях зазора, лежащих в интервале 0.65–1 мм. При значениях зазора между подложками больше чем 0.85 мм качество слоев, выращенных на нижних подложках, оказывалось всегда выше, чем слоев, выращенных на верхних подложках. Это отражалось также на поверхностной плотности дислокаций выращенных слоев. Такое различие росло с увеличением зазора между подложками. Это, по-видимому, связано с преобладанием в механизме массопереноса к фронту кристаллизации конвекционных потоков по сравнению с молекулярной диффузией с увеличением зазора [18].

3. Структурные и фотоэлектрические измерения параметров гетероструктур $n\text{-Ge}-p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$)

3.1. Рентгеновский микрозондовый анализ химического состава твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

Исследования химического состава поверхности и скола выращенных эпитаксиальных слоев $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ и качественная оценка распределения растворобразующих компонентов по толщине эпитаксиального слоя были проведены на рентгеновском микроанализаторе „Jeol“ JSM 5910 LV-Япон. Результаты рентгеновского микроанализа и растровых картин по сколу и по поверхности показали, что эпитаксиальные слои не содержат

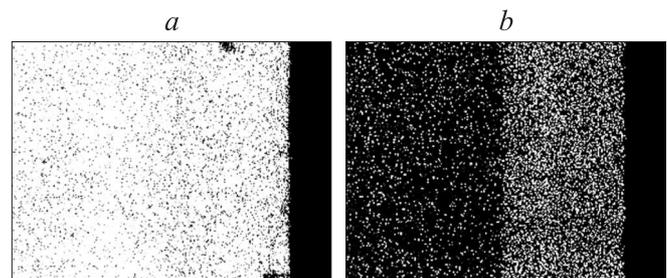


Рис. 2. Растровые картины скола эпитаксиального слоя твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$): *a* — $\text{Ge}_{K\alpha}$, *b* — $\text{Sn}_{K\alpha}$.

металлических включений и распределение компонентов по поверхности слоя однородное. Вся поверхность подложки была покрыта прочно соединенной с ней пленкой, а поверхность слоя была зеркальная. На рис. 2 показаны растровые картины скола эпитаксиального слоя $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$). Как видно из рис. 2, *a*, эпитаксиальный слой является сплошным. Рис. 2, *b* свидетельствует об образовании подслоя твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, обеспечивающего достаточную адгезию с Ge-подложкой, что является предметом дальнейшего исследования. Sn содержится по всей толщине слоя (рис. 2, *b*).

Анализ растровых картин и морфологические исследования ТР $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ показывают, что дефекты, появляющиеся на границе раздела подложка–пленка, зависят от величины x . Разница между параметрами решеток первого кристаллизующего слоя и подложки появляется из-за того, что первый выращиваемый слой ТР состоит из $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, в котором $x > 0$, а подложка — из Ge. С ростом следующих эпитаксиальных слоев эта разница уменьшается за счет того, что атомные слои по содержанию x отличаются между собой незначительно. В результате упругой деформации образующегося слоя, берущего на себя роль подложки, происходит снижение суммарной энергии системы. При кристаллизации следующего слоя без изменения параметра решетки эта энергия оказывается меньше, чем начальной стадии процесса. Изменяя условие режима роста, можно управлять совершенством гетерограницы. Обнаружено, что с увеличением содержания Sn в ТР $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, начиная с $x > 0.1$, структурное совершенство слоев резко ухудшается и появляется даже выделение второй фазы.

3.2. Структурные исследования твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

Структурные исследования ТР $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) были выполнены на рентгеновском дифрактометре Дрон-УМ1 ($\text{CuK}\alpha$ -излучения, $\lambda = 0.15418 \text{ нм}$) по схеме $\theta-2\theta$ в режиме пошагового сканирования. Для этого были выбраны специально выращенные образцы, имеющие тонкие слои (3–5 мкм). Время экспозиции варьи-

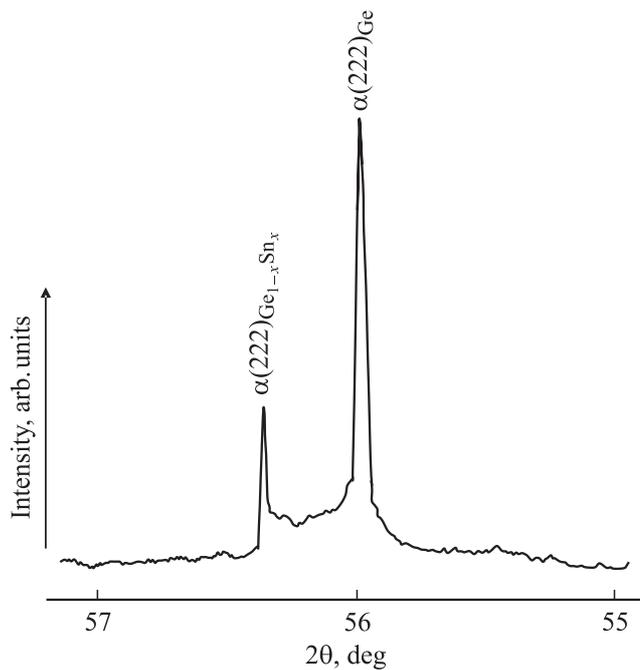


Рис. 3. Рентгенограмма эпитаксиальной пленки твердого раствора $Ge_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$).

ровалось в интервале 1–3 ч. На рис. 3 представлена рентгенограмма ТР. Видно, что в дифракционной картине на немономонном уровне фона присутствуют два структурных рефлекса селективного характера с разной интенсивностью.

Анализ результатов рентгенограммы показал, что поверхность пленки соответствует кристаллографической плоскости (111). Об этом свидетельствует присутствие на рентгенограмме узких интенсивных селективных рефлексов серии {222}. Самый интенсивный рефлекс $\alpha(222)_{Ge}$ с $d/n = 0.186$ нм (при $2\theta = 55.98^\circ$), где d — межплоскостное расстояние, n — порядковый номер плоскости, обусловлен рассеянием рентгеновских квантов от базовых плоскостей серии {222} германиевой подрешетки пленки и имеет полуширину $\omega \approx 7.85 \cdot 10^{-4}$ рад. Узкая ширина пика $\alpha(222)_{Ge}$ и отсутствие диффузных рефлексов свидетельствуют о высокой степени совершенства кристаллической решетки пленки; следовательно, выращенная пленка является монокристаллической с ориентацией (111). Размер субкристаллитов германиевой подрешетки пленки, определенный из полуширины рефлекса $\alpha(222)_{Ge}$ по формуле Селякова–Шеррера ($L = 0.94\lambda/(\omega \cos \theta)$, где λ — длина волны излучения, ω — полуширина рефлекса и θ — брэгговский угол), составляет $L_{Ge} \approx 210$ нм. Другой менее интенсивный рефлекс $\alpha(222)_{Ge_{1-x}Sn_x}$ при $2\theta = 56.36^\circ$ с $d/n = 0.184$ нм обусловлен рассеянием рентгеновских квантов от плоскости серии {222} решетки ТР замещения $Ge_{1-x}Sn_x$ -эпитаксиальной пленки и имеет полуширину $\omega \approx 4.1 \cdot 10^{-4}$ рад. Размер субкристаллитов ТР составляет $L_{Ge_{1-x}Sn_x} \approx 400$ нм.

Форма пиков соответствующих рефлексов синглетная и имеется некоторая асимметричность со стороны большого угла рассеяния, т.е. полное расщепление по α_1 - и α_2 -излучениям отсутствует. Это показывает наличие упругих остаточных микронапряжений ростового характера в кристаллической решетке исследуемой пленки [19]. По-видимому, в данном случае области с упругими микронапряженностями в решетке пленки в основном вызваны различием ковалентных радиусов Ge ($r_{Ge} = 1.22 \text{ \AA}$) и Sn ($r_{Sn} = 1.40 \text{ \AA}$).

Существенное различие имеется в параметрах решетки пленки и подложки. Параметры кристаллической решетки пленки и подложки перпендикулярно плоскости слоя определялись по структурным линиям $\alpha(222)_{Ge_{1-x}Sn_x}$ и $\alpha(222)_{Ge}$ с использованием функции Нельсона–Райли $(1/2)(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$ экстраполированным к $\theta = 90^\circ$ [20]. Параметры решетки пленки (a_f) и подложки (a_s) составляли $a_f = 5.6812 \text{ \AA}$ и $a_s = 5.6561 \text{ \AA}$ соответственно. Рассогласование постоянных решеток $\xi = 2|a_s - a_f|/(a_s + a_f) = 0.0044$. Точность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки составляла $\sim 0.0001 \text{ \AA}$.

3.3. Вольт-амперные характеристики гетероструктур $n\text{-Ge-p-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$)

Для исследования вольт-амперной характеристики (ВАХ) гетероструктур $n\text{-Ge-p-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) путем вакуумного напыления серебра к структуре создавались омические контакты. Типичная вольт-амперная характеристика и ее прямая ветвь, измеренная при комнатной температуре, представлены на рис. 4.

Обратную ветвь ВАХ можно аппроксимировать степенной зависимостью типа $I = AV^n$, где A — величина, зависящая только от параметров p - n -гетероперехода. При малых напряжениях $V < 0.4$ В обратный ток с увеличением напряжения смещения слабо растет с показателем $n < 1$. При дальнейшем росте напряжения наблюдается более сильная зависимость обратного тока с $n \approx 1.5$. При более высоких напряжениях наступает ударная ионизация в области, прилегающей к p - n -гетеропереходу, приводящая к мягкому электрическому пробое.

Из анализа прямой ветви ВАХ следует, что ее начальный участок ($V < 0.5$ В) хорошо описывается экспоненциальной зависимостью Стафеева [21], полученной им для p - n -диодных структур с модулированным сопротивлением высокоомной „длинной“ ($d/L > 1$, где d — толщина базовой области, L — диффузионная длина неосновных носителей) базой, идеальным инжектирующим p - n -переходом и омическим тыловым контактом:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{ckT}\right) \quad (7)$$

и уточненной в [22] для p - i - n -структур. Показатель c в экспоненте, вычисленный из ВАХ, имеет значение

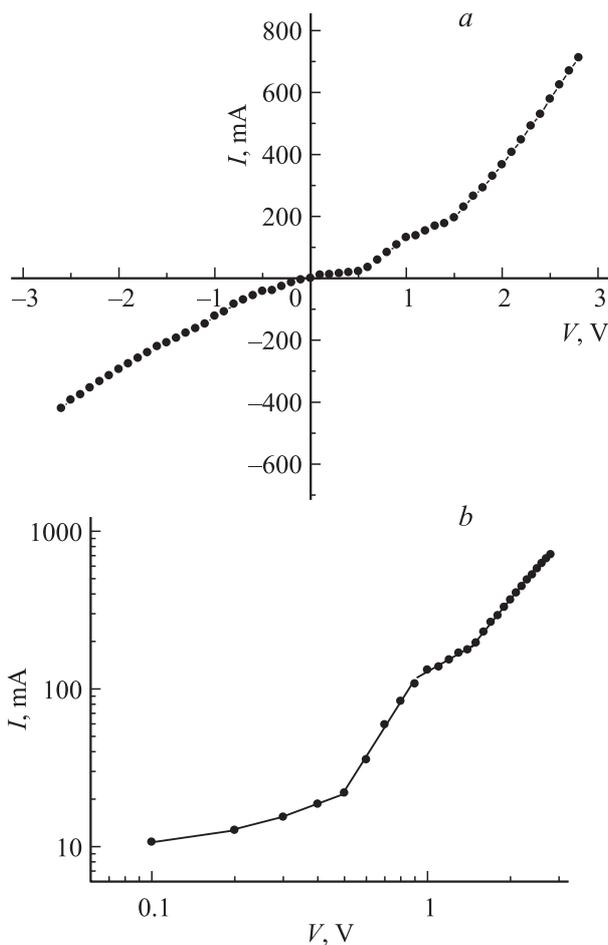


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика гетероструктуры $n\text{-Ge-p-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) (a) и ее прямая ветвь в логарифмическом масштабе (b).

$c = 20.8$ и описывается выражением

$$c = \frac{2b + \text{ch}\left(\frac{d}{L_n}\right) + 1}{b + 1}, \tag{8}$$

где $b = \mu_n/\mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок, d — толщина базовой области из твердого раствора $p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, L_n — диффузионная длина неосновных носителей в базовой области. Электронные процессы, обусловленные модуляцией заряда при прохождении тока через структуру $n\text{-Ge-p-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$), в основном определяются переходным слоем и твердым раствором $p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$. Поэтому в качестве толщины базы принимали толщину эпитаксиального слоя, которая составляла $d \approx 15$ мкм. Учитывая, что обычно для полупроводников группы C^4 $b = \mu_n/\mu_p \approx 2$, из (8) находим значение отношения $d/L_n \approx 4.74$, которое действительно оказывается $d/L_n > 1$, и $L_n = 3.16$ мкм. Подвижность основных носителей, найденная по Холлу, имела при комнатной температуре значение $\mu_p = 80 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что позволяет определить подвижность неосновных носителей

$\mu_n = \mu_p b$, которая оказалась равной $160 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Это в свою очередь позволило определить время жизни неосновных носителей из соотношения $\tau_n = L_n^2/D_n$, которое оказалось равным $2.4 \cdot 10^{-8} \text{ с}$.

Предэкспоненциальный множитель I_0 в зависимости (7) описывается выражением [21]

$$I_0 = \frac{kT}{q} \frac{Sb \text{ch}\left(\frac{d}{L_n}\right)}{2(b + 1)L_n \rho \text{tg}\left(\frac{d}{2L_n}\right)}, \tag{9}$$

где S — площадь образца, ρ — удельное сопротивление высокоомного слоя структуры. Определив из данных ВАХ значение $I_0 = 8.82 \cdot 10^{-3} \text{ А}$, из соотношения (9) было найдено расчетное значение удельного сопротивления высокоомного переходного слоя из твердого раствора, которое составляло $\rho = 2.2 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Удельное сопротивление эпитаксиального слоя составляло $5.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. По-видимому, между подложкой $n\text{-Ge}$ и эпитаксиальной пленкой $p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) образуется высокоомный p -слой, следовательно, исследованную структуру можно рассматривать как $n\text{-}p\text{-}p^+$ -переход.

За экспоненциальным участком следуют участки со степенными зависимостями тока от напряжения (рис. 4, b), например, в диапазоне напряжения от 0.5 до 0.9 В наблюдается квадратичная зависимость $I = 133V^2$, а затем до 1.4 В наблюдается более слабая зависимость тока $I = 123V^{1.3}$, которая при $V > 1.4 \text{ В}$ сменяется вторым квадратичным участком $I = 87V^2$. Такую зависимость ВАХ можно качественно объяснить в рамках модели двойной инжекции для $n\text{-}p\text{-}p^+$ -структуры с омическими контактами к n - и p^+ -слоям при дрейфовом механизме переноса тока в режиме омической релаксации с учетом инерционности электронного обмена внутри рекомбинационного комплекса. Режим омической релаксации объемного заряда реализуется в случае, когда инжектированный объемный заряд меньше заряда некомпенсированных акцепторов N_a ($qN_a \gg \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{dE}{dx}$). В этом случае основное уравнение, описывающее изменение концентрации свободных неравновесных носителей (n), имеет вид [22]

$$\frac{JN_a}{q(b + 1)^2 n^2} \frac{dn}{dx} + U = 0, \tag{10}$$

где J — плотность тока, U — скорость рекомбинации неравновесных носителей. Исследование данного режима проводим для вышеуказанной структуры $n\text{-Ge-p-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{-}p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) с высокоомной базой $p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, содержащей рекомбинационные комплексы типа „отрицательно заряженный акцептор + положительно заряженный ион внедрения“ или „вакансия + рекомбинационный примесный центр“ [23]. При этом выражение для скорости рекомбинации будет

иметь вид [24]

$$U = N_R \frac{c_n c_p (np - n_i^2)}{c_n(n + n_1) + c_p(p + p_1) + c_n c_p \tau_{RS} np}, \quad (11)$$

где N_R — исходная концентрация рекомбинационно-активных центров; c_n и c_p — коэффициенты захвата электронов и дырок соответственно на эти центры; n , p — концентрации свободных электронов и дырок соответственно; n_1 , p_1 — статистические факторы Шокли-Рида; τ_{RS} — время рекомбинационно-стимулированной перестройки N_R . В зависимости от уровня возбуждения высокоомной базы исследованной структуры соотношение между первыми двумя членами и последним членом в знаменателе выражения (11) меняется. Последний член $c_n c_p \tau_{RS} np$ растет с уровнем возбуждения. При выполнении условий $c_n(n + n_1) + c_p(p + p_1) \gg c_n c_p \tau_{RS} np$ выражение для скорости рекомбинации переходит в выражение по статистике Шокли-Рида и имеет место так называемый лампертовский режим двойной инжекции. В этом случае решение уравнения (10) с учетом граничных условий неидеальности инжектирующих контактов: $n(0) \propto \sqrt{J}$, $n(d) \propto \sqrt{J}$, где $n(0)$ — концентрация свободных носителей на границе $n-p$ -перехода, а $n(d)$ — на $p-p^+$ (т.е. ток через $n-p$ -переход определяется не только чисто электронной составляющей, но и дырочной, точно так же ток через $p-p^+$ -переход определяется не только чисто дырочной составляющей, но и электронной), дает следующий вид ВАХ [24]:

$$J = \frac{9}{8} \frac{q \mu_n \tau_n \mu_p N_a}{d^3} V^2. \quad (12)$$

Выражение (12) хорошо описывает квадратичный участок ВАХ исследованной структуры $I = 133V^2$ в интервале напряжений от 0.5 до 0.9 В. Используя (12), из первого квадратичного участка ВАХ вычислили значение $N_a = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

С ростом уровня возбуждения наступает момент, когда $c_n(n + n_1) + c_p(p + p_1) > c_n c_p \tau_{RS} np$. В таком случае при достаточно высоком уровне возбуждения, когда $c_n \approx c_p$, $p \approx n$, скорость рекомбинации имеет приближенный вид:

$$U = \frac{p}{2\tau_n} - \frac{c_p \tau_{RS} p^2}{4\tau_n},$$

а решение уравнения (10) дает следующий вид ВАХ [24]:

$$V = \sqrt{\frac{8d^3}{9q\mu_p\mu_n\tau_n N_a}} M(J) \sqrt{J}, \quad (13)$$

где

$$M(J) \approx 1 + 3m \left(2 + C \tau_{RS} c_p \sqrt{1} \right)^2;$$

m и C — величины, зависящие от параметров $p-n$ -перехода и базы. Близкая к лампертовскому режиму зависимость (13) выражает более слабую зависимость тока от напряжения, чем квадратичная, что соответствует

зависимости $I = 123V^{1.3}$ на участке экспериментальной ВАХ от 1 до 1.4 В.

При более высоких уровнях возбуждения, когда $c_n(n + n_1) + c_p(p + p_1) \ll c_n c_p \tau_{RS} np$, скорость рекомбинации выходит на насыщение $U = N_R / \tau_{RS}$, а ВАХ имеет квадратичный вид зависимости [24]:

$$J = B_0(V - V_0)^2, \quad (14)$$

где

$$B_0 = \left(\frac{q\mu_n(b+1)C}{d} \right)^2, \quad V_0 = \frac{(b+1)d^2 N_R}{2N_a \mu_n \tau_{RS}}.$$

Зависимость (14) описывает второй квадратичный участок ВАХ $I = 87V^2$ при напряжениях смещения $V > 1.4$ В.

3.4. Спектральная фоточувствительность гетероструктур $n\text{-Ge}-p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$)

С помощью жидкофазной эпитаксии были получены гетеропереходы $n\text{-Ge}-p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) с переходным варизонным буферным слоем, состоящим из ТР замещения $Ge_{1-x}Sn_x$. Состав переходного слоя меняется по толщине пленки; ближе к подложке преобладает Ge, и по мере роста слоя молярное содержание Sn растет. В эпитаксиальной пленке молярное содержание Sn составляет 3 ат.%, пленка представляет собой ТР замещения $Ge_{0.97}Sn_{0.03}$. Для выяснения роли компонентов ТР экспериментально исследовали спектральную зависимость фоточувствительности изготовленных структур с помощью инфракрасного спектрометра ИКС-21. Результаты измерений представлены на рис. 5. Из рис. 5 видно, что фоточувствительность исследованных структур охватывает диапазон энергии фотонов от 0.4 до 1.4 эВ.

Известно, что край фоточувствительности Ge $p-n$ -переходов составляет 0.67 эВ. Сдвиг чувствительности

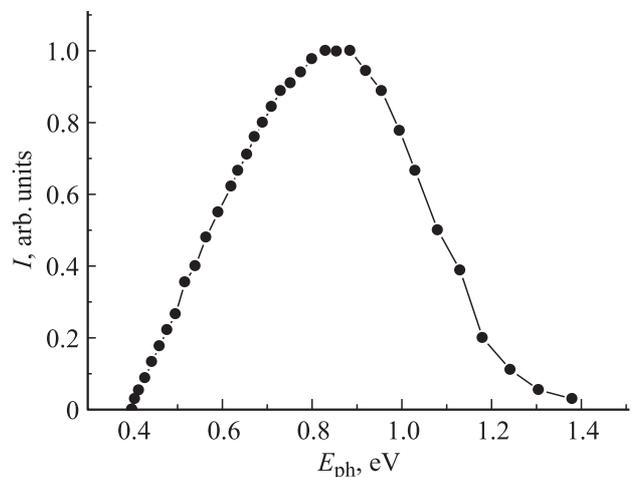


Рис. 5. Спектральная фоточувствительность гетероструктур $n\text{-Ge}-p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) при комнатной температуре.

исследованных структур в длинноволновую сторону обусловлен ТР $p\text{-Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$. Однако подъем спектральной чувствительности не резкий, что, возможно, обусловлено толщиной слоя ТР $p\text{-Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$, эффективно поглощающего низкоэнергетические кванты. Так как $p\text{-Ge}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$ — непрямозонный полупроводник, для полноты поглощения длинноволновых фотонов требуется слой достаточной толщины, по-видимому, больше чем 15 мкм. Спад fotocувствительности при энергиях фотонов больше чем 0.9 эВ обусловлен глубиной залегания разделяющего барьера p – n -перехода, которая определяется в нашем случае толщиной эпитаксиального слоя и составляет ~ 15 мкм. Диффузионная длина неосновных носителей в слое $p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$, как показано выше, составляет ~ 3.16 мкм, что меньше, чем глубина залегания разделяющего барьера. Следовательно, электронно-дырочные пары, генерированные в приповерхностной области структуры коротковолновыми фотонами, не доходят до разделяющего барьера и не участвуют в создании фототока, что является основной причиной спада fotocувствительности исследованной структуры в коротковолновой области спектра излучения.

4. Заключение

Таким образом, показана принципиальная возможность выращивания совершенных монокристаллических пленок твердого раствора замещения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ с кристаллографической ориентацией (111) на монокристаллических подложках Ge методом жидкофазной эпитаксии из оловянного раствора-расплава. Рассогласование постоянных решеток пленки твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) ($a_f = 5.6812 \text{ \AA}$) и подложки Ge ($a_s = 5.6561 \text{ \AA}$) составляло

$$\xi = \frac{2|a_s - a_f|}{a_s + a_f} = 0.0044.$$

Фоточувствительность гетероструктур $n\text{-Ge}-p\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) охватывает спектральный диапазон энергии фотонов от 0.4 до 1.4 эВ. Выращенные тонкие эпитаксиальные слои могут быть использованы как фотоактивный материал для проектирования оптоэлектронных приборов, работающих в инфракрасной области спектра излучения, или как подложечный материал для дальнейшего наращивания на них твердых растворов с параметрами решеток, близкими 5.6812 Å.

Авторы благодарны профессору А.Ю. Лейдерману за ценные советы и обсуждение результатов.

Список литературы

[1] Regina Ragan, Kyu S. Min, Harry A. Atwater. Mater. Sci. Engin. B, **87**, 204 (2001).
 [2] M.F. Fyhn, J. Lundsgaard Hansen, J. Chevallier, A. Nylandsted Larsen. Appl. Phys. A, **68**, 259 (1999).

[3] Kyu S. Min, Harry A. Atwater. Appl. Phys. Lett., **72** (15), 1884 (1998).
 [4] А.С. Саидов, А.Ш. Раззаков, Э.А. Кошчанов. Письма ЖТФ, **27** (16), 71 (2001).
 [5] Yu.G. Korolyuk, V.G. Deibuk, Ya.I. Vyklyuk. J. Phys. Studies, **8** (1), 77 (2004).
 [6] V.G. Deibuk, Yu.G. Korolyuk. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **8** (1), 1 (2005).
 [7] V.G. Deibuk, Yu.G. Korolyuk. Semicond. Phys., Quant. Electron. Optoelectron., **5** (3), 247 (2002).
 [8] T. Soma, K. Kamada, H. Matsuo Kagaya. Phys. Status Solidi B, **147**, 109 (1988).
 [9] B. Roldan Cuenya, W. Keune. Phys. Rev. B, **64**, 2353 (2001).
 [10] А.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, М. Каланов, Х.М. Мадаминов. Письма ЖТФ, **36** (17), 104 (2010).
 [11] K. Chilukuri, M.J. Mori, C.L. Dohrman, E.A. Fitzgerald. Semicond. Sci. Technol., **22**, 29 (2007).
 [12] R. Ginige, B. Corbett, M. Modreanu, C. Barrett, J. Hilgarth, G. Isella, D. Chrastina. H. von Koene. Semicond. Sci. Technol., **21**, 775 (2006).
 [13] Н.Н. Сирота. Физико-химическая природа фаз переменного состава (Минск, Наука и техника, 1970).
 [14] M.S. Saidov. Appl. Solar Energy, **33** (5), 48 (1997).
 [15] M.S. Saidov. Appl. Solar Energy, **35** (3), 48 (1999).
 [16] В.М. Андреев, Л.М. Долгинов, Д.Н. Третьяков. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов (М., Сов. радио, 1975).
 [17] А.С. Саидов, М.С. Саидов, Э.А. Кошчанов. Жидкостная эпитаксия компенсированных слоев арсенида галлия и твердых растворов на его основе (Ташкент, Фан, 1986).
 [18] А.С. Саидов, Э.А. Кошчанов, А.Ш. Раззаков, Д.В. Сапаров, В.А. Рысаева. Узб. физ. журн., **1**, 16 (1997).
 [19] В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей (М., Изд-во МГУ, 1972).
 [20] С.С. Горелик, Л.Н. Росторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ (М., Металлургия, 1970).
 [21] В.И. Стафеев. ЖТФ, **28** (8), 1631 (1958).
 [22] Э.И. Адирович, П.М. Карагеоргий-Алкалаев, А.Ю. Лейдерман. Токи двойной инжекции в полупроводниках (М., Сов. радио, 1978).
 [23] А.Ю. Лейдерман. ДАН УзбССР, **4**, 25 (1989).
 [24] А.Ю. Лейдерман, М.К. Минбаева. ФТП, **30** (10), 1729 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

Growth of $Ge_{1-x}Sn_x$ solid solution films and investigation of their structural and some photoelectric properties

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

Starodubtsev Physicotechnical Institute,
Uzbekistan Academy of Sciences,
100084 Tashkent, Uzbekistan

* Urgench State University,
220100 Urgench, Uzbekistan

Abstract On the basis of the chemical elements of group IV, based on the charge state and the proximity of the covalent radii of the molecules of doing solution components, it was predicted the possibility of formation of substitution solid solutions such as: $Si_{1-x}Ge_x$, $Si_{1-x}Sn_x$, $(Si_2)_{1-x}(SnC)_x$, $Ge_{1-x}Sn_x$, $(Ge_2)_{1-x}(SiSn)_x$, $(SiC)_{1-x}(GeC)_x$, $(GeC)_{1-x}(SnC)_x$, $(SiGe)_{1-x}(SnC)_x$. Single-crystal films of substitution solid solution $Ge_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 0.03$) were grown on Ge substrates by liquid phase epitaxy. X-ray, spectral photosensitivity and current-voltage characteristics of the obtained heterostructures $n-Ge-p-Ge_{1-x}Sn_x$ were investigated. The value of the lattice parameters of epitaxial films $a_f = 5.6812 \text{ \AA}$ and the substrate $a_s = 5.6561 \text{ \AA}$ were obtained. The spectral photosensitivity of heterostructures $n-Ge-p-Ge_{1-x}Sn_x$ covers a range of photon energies from 0.4 to 1.4 eV. It is shown that the direct branch of the current-voltage characteristics of the structures studied at low voltages (up to 0.5 V) is described by an exponential relationship $I = I_0 \exp(qV/ckT)$, and at high voltage ($V > 0.5 \text{ V}$) by relationship $I \propto V^\alpha$, with values: $\alpha = 2$ at $V = (0.5-0.9) \text{ V}$, $\alpha = 1.3$ at $V = (0.9-1.4) \text{ V}$ and $\alpha = 2$ at $V > 1.4 \text{ V}$. The experimental results are explained on the basis of double injection model for $n-p-p^+$ -structure with drift mechanism of current's transport at the ohmic relaxation regime, taking into account the inertia of electron exchange inside recombination complex.