

06

## Структурное и фотоэлектрическое исследование эпитаксиального слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

© А.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, М. Каланов, Х.М. Мадаминов

Физико-технический институт НПО „Физика–Солнце“ АН РУз, Ташкент, Узбекистан

Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, Узбекистан

Андижанский государственный университет, Андижан, Узбекистан

E-mail: amin@uzsci.net, sh\_usmonov@rambler.ru

Поступило в Редакцию 11 марта 2010 г.

Методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема оловянного раствора-расплава на подложках Si с кристаллографической ориентацией (111) выращивались эпитаксиальные пленки  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) *n*-типа проводимости. Исследованы структура эпитаксиальной пленки и спектральные зависимости фоточувствительности  $p\text{Si}-n\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) структур при различных температурах. Показано, что эпитаксиальная пленка  $\text{Si}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$  имеет совершенную монокристаллическую структуру с ориентацией (111) с размером субкристаллитов 60 nm. Наблюдался сдвиг края фоточувствительности структуры  $p\text{Si}-n\text{Si}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$  в длинноволновую сторону по сравнению со структурой  $p\text{Si}-n\text{Si}$ . Обнаружено влияние температуры на фоточувствительность структур  $p\text{Si}-n\text{Si}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$  в примесной области поглощения.

Эпитаксиальные слои  $(\text{Si})_{1-x}(\text{Sn})_x$ , выращенные на кремниевых подложках, привлекают исследователей как новый полупроводниковый материал, а структуры, полученные на их основе, представляют теоретический и практический интерес для микро- и оптоэлектроники. Твердые растворы  $(\text{Si})_{1-x}(\text{Sn})_x$  впервые были синтезированы и их некоторые свойства исследованы авторами работ [1].

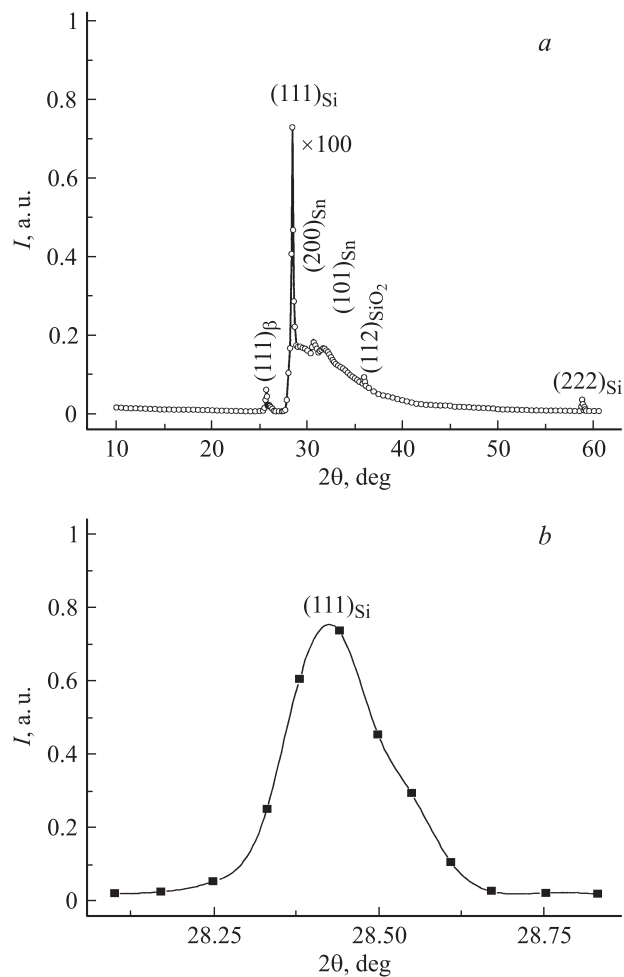
Исследованные нами твердые растворы  $(\text{Si})_{1-x}(\text{Sn})_x$  выращивались методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема оловянного раствора-расплава в атмосфере очищенного палладием водорода принудительным охлаждением. В качестве подложек были использованы шайбы из монокристаллического кремния с диаметром 20 mm, с толщиной 400  $\mu\text{m}$ , с кристаллографической ориентацией (111) как *p*-, так и *n*-типа

проводимости с удельным сопротивлением 1 и  $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$  соответственно. Состав раствора-расплава Si–Sn и термодинамическое условие роста эпитаксиальных слоев рассчитывались по данным работы [2], а также из результатов предварительных опытов. Оловянный раствор-расплав заливался в объем, ограниченный между двумя горизонтально расположенными подложками. Подложки были закреплены графитовыми подпорками в вертикальном кварцевом реакторе. Расстояние между подложками составляло 1 mm. Качественные с зеркально-гладкими поверхностями пленки выращивались при скорости принудительного охлаждения, равной  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  в температурном интервале  $950\text{--}1050^\circ\text{C}$ . Преднамеренно нелегированные слои имели  $n$ -тип проводимости с удельным сопротивлением  $\sim 0.8 \Omega \cdot \text{cm}$  и концентрацией носителей  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ .

Исследование химического состава поверхности и скола эпитаксиального слоя твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  рентгеновским микроанализатором „Jeol“ JSM5910 LV-Japan показало, что распределение компонентов по поверхности однородное, а по толщине пленки меняется в пределах  $0 \leq x \leq 0.04$ . Содержание Sn в пленке с ростом толщины эпитаксиального слоя непрерывно возрастает, что обеспечивает плавный переход от подложки Si к твердому раствору, который снижает отрицательную роль несоответствия параметров решетки подложки и эпитаксиальной пленки  $\text{Si}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$ .

Структурные исследования эпитаксиального слоя выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) по схеме  $\theta\text{--}2\theta$  в режиме пошагового сканирования. На рис. 1 показаны рентгенограммы эпитаксиального слоя  $\text{Si}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$ .

Из рис. 1, *a* видно, что в дифракционной картине эпитаксиальной пленки присутствуют несколько селективных структурных рефлексов с очень большой и еле заметной интенсивностью. Анализ результатов рентгенограммы показал, что самый интенсивный узкий рефлекс  $(111)_{\text{Si}}$  с  $d/n = 0.3134 \text{ nm}$  (при  $2\theta = 28.42^\circ$ ), где  $d$  — межплоскостное расстояние,  $n$  — порядковый номер плоскости, обусловлен рассеянием рентгеновских квантов от базовых плоскостей серии  $\{111\}$  кремниевой решетки пленки и имеет ширину  $\omega \approx 2.76 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$ . Его  $\beta$ -составляющая  $(111)_\beta$  видна при  $2\theta = 25.67^\circ$ . Узкая ширина пика  $(111)_{\text{Si}}$  свидетельствует о высокой степени совершенства кристаллической решетки пленки; следовательно, выращенная пленка является монокристаллической с ориентацией (111). Размеры субкристаллитов пленки



**Рис. 1.** Рентгенограмма эпитаксиальной пленки  $\text{Si}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$  (а) и ее основной рефлекс  $(111)_{\text{Si}}$  (б).

составляют около 60 нм. Однако форма этого пика синглетная и имеется некоторая асимметричность со стороны большого угла рассеяния, т.е. полное расщепление по  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -излучениям отсутствует

(рис. 1, *b*). Это показывает наличие остаточных упругих микронапряжений ростового характера в кристаллической решетке исследуемой пленки [3]. О существовании областей с микроискажениями в кремниевой решетке пленки, имеющей компоненту, нормальную к отражающей поверхности, также свидетельствует появление на рентгенограмме запрещенного отражения  $(222)_{\text{Si}}$  с  $d/n = 0.1570 \text{ nm}$  (при  $2\theta = 58.75^\circ$ ), интенсивность которого относится к интенсивности основного пика  $(111)_{\text{Si}}$  как  $I(222)/I(111) = 3.11 \cdot 10^{-4}$  [4]. Предполагаем, что в данном случае области с упругими микронапряжениями в решетке пленки в основном вызваны различием ионных радиусов  $\text{Si}$  ( $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.42 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Sn}$  ( $r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.71 \text{ \AA}$ ) [5].

На правом крыле основного рефлекса  $(111)_{\text{Si}}$  (рис. 1, *a*) наблюдается пологий наклон интенсивности, свидетельствующий о наличии дефектов типа упаковки в пленке. На этой пологости четко выделяются еще три селективных рефлекса со слабыми интенсивностями. Один из них с  $d/n = 0.2496 \text{ nm}$  ( $2\theta = 36^\circ$ ) вызван рассеянием рентгеновских квантов от плоскостей  $(112)$  кристаллической примесной фазы —  $\text{SiO}_2$ . Характерный размер структурных фрагментов этой фазы составляет  $38 \text{ nm}$ . Две другие обусловлены кристаллической решеткой различно ориентированных зерен олова по отношению к подложке. Более широкий ( $\omega \approx 1.75 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$ ) рефлекс  $(101)$  с  $d/n = 0.2797 \text{ nm}$  ( $2\theta = 31.9^\circ$ ) принадлежит оловянной фазе, размер кристалликов которой составляет  $8 \text{ nm}$ . Другой, менее широкий ( $\omega \approx 1.16 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$ ) пик  $(200)$  с  $d/n = 0.2907 \text{ nm}$  ( $2\theta = 30.7^\circ$ ) также принадлежит частицам с размерами  $12 \text{ nm}$  этой фазы. Это указывает на то, что плоскости типа  $\{101\}$  и  $\{200\}$  выделившейся фазы олова сливаются с плоскостями  $\{111\}$  кремниевой подложки. В этом случае решетки олова и кремния будут более когерентны, что может проявиться в повышении твердости полученной пленки [6].

Для выявления влияния изовалентной примеси Sn на фоточувствительность кремниевых структур были исследованы спектральные зависимости фоточувствительности и температурные зависимости фототока  $p\text{Si}-n(\text{Si})_{1-x}(\text{Sn})_x$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) структур в широком спектральном диапазоне энергии фотонов ( $E_{ph}$ ). С этой целью также были исследованы контрольные образцы — стандартные  $p\text{Si}-n\text{Si}$  структуры, без примеси Sn. При исследовании на структурах методом вакуумного напыления создавались тонкосъемные омические контакты — сплошные

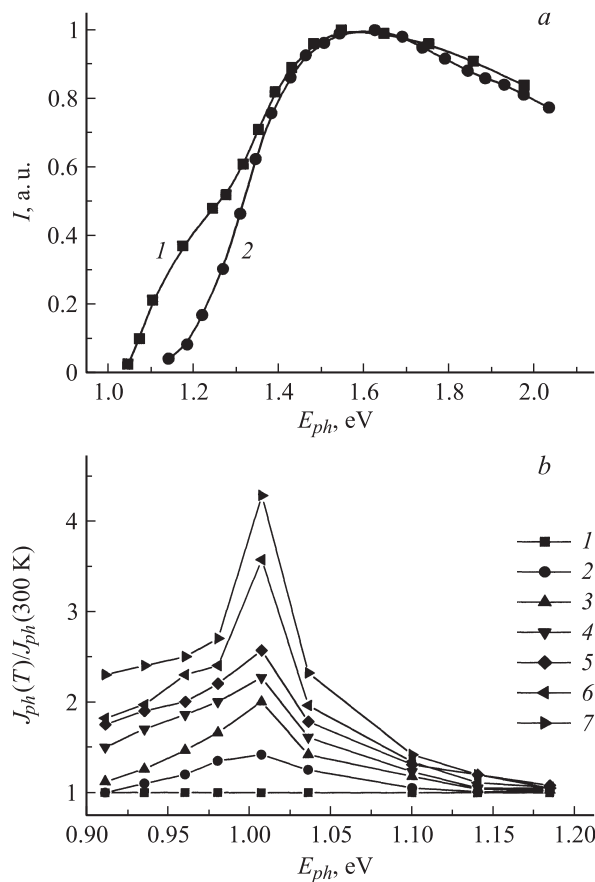
с тыльной стороны и полосатые из серебра со стороны эпитаксиального слоя. Спектральные зависимости фототока снимались на установке с призмным монохроматором фирмы CARL ZEISS JENA (Германия). Источником светового излучения служила галогеновая лампа накаливания мощностью 100 W.

Из экспериментальной зависимости спектра fotocувствительности исследованных структур, приведенной на рис. 2, *a*, видно, что fotocувствительность  $p\text{Si}-n(\text{Si})_{0.96}(\text{Sn})_{0.04}$  структуры (кривая 1, рис. 2, *a*) начинается с энергией фотонов  $E_{ph} \approx 1.04$  eV и сдвинута в длинноволновую сторону по сравнению с контрольной структурой (кривая 2, рис. 2, *a*). Однако максимум фотоотклика для обеих структур наблюдается при  $E_{ph} \approx 1.6$  eV. Сдвиг fotocувствительности  $p\text{Si}-n(\text{Si})_{0.96}(\text{Sn})_{0.04}$  структуры в длинноволновую сторону, по-видимому, обусловлен примесями Sn.

На рис. 2, *b* показаны зависимости относительного прироста фототока  $p\text{Si}-n(\text{Si})_{0.96}(\text{Sn})_{0.04}$  структуры, определяемые как отношение значения фототока при различных температурах ( $J_{ph}(T)$ ) к его значению при комнатной температуре ( $J_{ph}(300\text{ K})$ ), от энергии фотонов в диапазоне температур от 300 до 363 K.

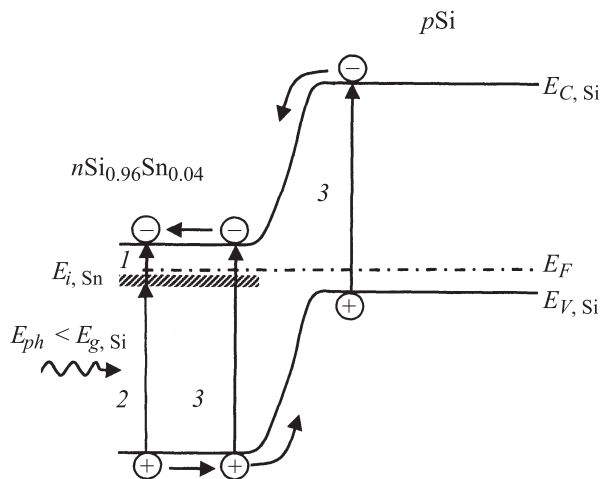
Из рис. 2, *b* видно, что в собственной области поглощения, когда энергия фотонов  $E_{ph} > E_{g,\text{Si}}$ , в интервале температур от 300 до 363 K фототок слабо зависит от температуры. В примесной области поглощения, когда  $E_{ph} < E_{g,\text{Si}}$ , наблюдается существенное влияние температуры на фототок. Причем максимальный прирост фототока обнаруживается при  $E_{ph} \approx 1.02$  eV. С ростом температуры значение фототока, возбужденного фотонами с  $E_{ph} \approx 1.02$  eV, растет, например при  $T = 363\text{ K}$   $J_{ph}(T)/J_{ph}(300\text{ K}) = 4.3$ , что является существенным и свидетельствует об участии примеси Sn в фотовольтаическом эффекте кремниевых структур в примесной области поглощения.

Повышение значения отношения  $J_{ph}(T)/J_{ph}(300\text{ K})$  с ростом температуры в примесной области поглощения, по-видимому, обусловлено тепловой генерацией неравновесных носителей за счет перехода электронов с примесных уровней олова  $E_{i,\text{Sn}}$  в зону проводимости, как показано на рис. 3 (переход 1). Так как тепловая генерация электронов с примесных уровней  $E_{i,\text{Sn}}$  освобождает вакантные места в ковалентной связи Si-Sn, туда могут переходить электроны с валентной зоны под воздействием фотонов с энергией  $E_{ph} < E_{g,\text{Si}}$  (переход 2 на рис. 3). В результате таких электронных переходов генерируются неравновес-



**Рис. 2.** Спектральные зависимости fotocувствительности  $p\text{Si}-n\text{Si}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$  (1),  $p\text{Si}-n\text{Si}$  (2) структур (a) и относительного прироста фототока  $J_{ph}(T)/J_{ph}(300\text{ K})$   $p\text{Si}-n\text{Si}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}$  структур (b) при различных значениях температур —  $T$ , К: 1 — 300, 2 — 313, 3 — 323, 4 — 333, 5 — 343, 6 — 353, 7 — 363.

ные дырки. Поскольку максимальный прирост фототока наблюдается при  $E_{ph} \approx 1.02\text{ eV}$ , то, по-видимому, Sn в Si как изовалентная примесь замещения образует энергетический уровень, расположенный на  $E_i \approx 1.02\text{ eV}$  выше потолка валентной зоны кремния. Следует отметить,



**Рис. 3.** Энергетическая зонная диаграмма  $p\text{Si}-n\text{Si}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}$  структуры с изо-валентными примесями Sn. Электронные переходы: 1 — тепловая генерация электронов; 2 — переход с валентной зоны на примесные уровни с поглощением фотонов  $E_{ph} < E_{g, \text{Si}}$ ; 3 — зона-зонный переход с поглощением фотонов  $E_{ph} \geq E_{g, \text{Si}}$ .

что максимального фототока в примесной области поглощения можно достичь, когда скорость тепловой генерации электронов с примесных уровней  $E_{i, \text{Sn}}$  будет сравнима со скоростью фотогенерации дырок за счет перехода электронов с валентной зоны на эти примесные уровни.

## Список литературы

- [1] Сапаев Б., Саидов А.С. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 22. С. 88–94.
- [2] Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. радио, 1975. 328 с.
- [3] Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972. 346 с.
- [4] Захарченко И.Н., Тимонин П.Н., Свиридов Е.В., Алешин В.А. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 322–325.
- [5] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
- [6] Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 12. С. 2158–2163.