# Жидкофазная эпитаксия твердого раствора замещения $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y \ (0 \le x \le 0.91, \ 0 \le y \le 0.94)$ и некоторые электрофизические свойства

© А.С. Саидов<sup>¶</sup>, Ш.Н. Усмонов<sup>¶¶</sup>, М.С. Саидов

Физико-технический институт им. С.В. Стародубцева Академии наук Республики Узбекистан, 100084 Ташкент, Узбекистан

(Получена 5 мая 2014 г. Принята к печати 20 мая 2014 г.)

Методом жидкофазной эпитаксии из раствора – расплава на основе Pb на Si-подложках с кристаллографической ориентацией (111) выращены твердые растворы замещения  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  ( $0 \le x \le 0.91$ ,  $0 \le y \le 0.94$ ). Рентгеновским микрозондовым анализом исследован химический состав эпитаксиальных пленок и определен профиль распределения компонентов твердого раствора. Исследованы спектральные зависимости фоточувствительности и фотолюминесценция гетероструктур n-Si- $p(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  при комнатной и азотной температурах. В спектре фотолюминесценций пленок  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  ( $0 \le x \le 0.91$ ,  $0 \le y \le 0.94$ ) на фоне широкого спектра излучения обнаружены два максимума. Основной максимум с энергией 1.45 зВ обусловлен зона-зонной рекомбинацией носителей заряда твердого раствора, дополнительный, с энергией 1.33 эВ, — рекомбинацией носителей заряда с участием примесных уровней связи Si-Si (Si<sub>2</sub> находится в ковалентной связи с тетраэдрической решеткой матрицы твердого раствора).

#### 1. Введение

Современное развитие микро-, нано- и оптоэлектроники вызывает интерес к синтезу и исследованию новых полупроводниковых материалов с различными электрофизическими свойствами. Исследования технологии получения и изучение электрофизических свойств двух- и многокомпонентных сложных полупроводниковых материалов на основе элементов IV группы и полупроводниковых соединений А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>, А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup> 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 [1-8]. Их можно использовать как активные элементы для разработки различных оптоэлектронных приборов: светодиодов, фотодиодов, детекторов светового и ядерного излучения, фотопреобразователей [9-13].

### Методика выращивания твердого раствора (Si<sub>2</sub>)<sub>1-x-y</sub> (Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (GaAs)<sub>y</sub>

Твердые растворы  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  были выращены методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного объема раствора–расплава на основе Pb в атмосфере водорода. Подложками служили шайбы Si толщиной ~ 400 мкм, с кристаллографической ориентацией (111), электронного типа проводимости, диаметром 20 мм и удельным сопротивлением ~ 0.5 Ом · см. Поскольку различие периодов кристаллических решеток Si (5.41 Å) и GaAs (5.65 Å) составляет порядка ~ 4.4%, выращивание GaAs на Si-подложках без

буферного или без варизонного слоя  $(Si_2)_{1-x}(GaAs)_x$ ( $0 \le x \le 1$ ) с плавно изменяющимся составом является очень сложным. Поэтому для сглаживания параметров кристаллической решетки и плавного перехода от Siподложки к эпитаксиальному слою GaAs мы использовали буферный слой, состоящий из компонентов Si<sub>2</sub>, SiGe, Ge<sub>2</sub> и GaAs. Эти компоненты изовалентны между собой, и различие в суммах ковалентных радиусов атомов молекул Si<sub>2</sub> (2.34 Å), SiGe (2.39 Å), Ge<sub>2</sub> (2.44 Å) и GaAs (2.44 Å) не превышает 4.3%. При этом суммы ковалентных радиусов атомов молекул Si<sub>2</sub> и SiGe, SiGe и Ge<sub>2</sub>, SiGe и GaAs, а также Ge<sub>2</sub> и GaAs различаются в пределах 2.1%. Взаимное замещение этих молекул не приводит к сильной деформации кристаллической решетки.

Состав раствора-расплава Pb-Si-Ge-GaAs рассчитывался на основе литературных данных [14] и результатов предварительных опытов с учетом растворимости бинарного компонента. При выбранных температурах кремний, германий, арсенид галлия в жидком свинце находятся в виде молекул Si<sub>2</sub>, Ge<sub>2</sub> и GaAs, что является важным для выращивания твердого раствора замещения.

Температура начала кристаллизации и содержание компонентов раствора—расплава выбирались из условия, что при выбранной температуре раствор—расплав должен являться насыщенным по всем компонентам твердого раствора и пересыщенным по отношению к Si. В этом случае на Si-подложке начинается рост эпитаксиального слоя кремния. При охлаждении в дальнейшем раствор—расплав пересытится и по Ge, и по GaAs, что приводит к наращиванию твердого раствора замещения. Качество выращенных пленок зависит от параметров технологического процесса: температуры кристаллизации, расстояния между подложками, скорости принудительного охлаждения раствора—расплава.

<sup>¶</sup> E-mail: amin@uzsci.net

<sup>¶¶</sup> E-mail: sh\_usmonov@rambler.ru

Эпитаксиальные пленки твердого раствора  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  с зеркальными поверхностями выращивались при следующих условиях технологического процесса: температура начала кристаллизации 850°С, скорость охлаждения раствора—расплава 1 град/мин, зазор между подложками 1—1.5 мм, Выращенные слои имели дырочный тип проводимости.

- 3. Структурные и фотоэлектрические измерения параметров гетероструктур  $n-\text{Si}-p-(\text{Si}_2)_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_y$ ( $0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94$ )
- 3.1. Рентгеноструктурное исследование эпитаксиального слоя твердого раствора  $(Si_2)_{1-x-y}$  (Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (GaAs)<sub>y</sub>  $(0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94)$

На рентгеновском микроанализаторе "Jeol" JSM 5910 LV-Jарап были проведены исследования химического состава поверхности и скола выращенных эпитаксиальных слоев. Анализ растровых снимков показал образование сплошного эпитаксиального слоя с плотной адгезией к подложке и переходный подслой из твердого раствора с переменным составом, в котором присутствуют атомы Si, Ge, Ga и As.

На основе результатов рентгеновского микроанализа был определен профиль распределения атомов Si, Ge, Ga, As в эпитаксиальном слое твердого раствора  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  (рис. 1). Анализ этих результатов показывает, что начальная стадия кристаллизации эпитаксиального слоя сопровождается образованием варизонного подслоя твердого раствора замещения  $Si_{1-x}Ge_x$  с постепенным увеличением содержания Ge. В начале эпитаксиального подслоя  $Si_{1-x}Ge_x$ 

 Depth, μm
 не

 Рис. 1. Профили распределения атомов Si (1), Ge (2),
 Ш

 Ga (3), As (4) в эпитаксиальном слое твердого раствора
 на

  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  (0 ≤ x ≤ 0.91, 0 ≤ y ≤ 0.94).
 лп

 $(0 \le x \le 0.20)$  содержание GaAs составляет меньше < 1 мол%, что, по-видимому, обусловлено минимизацией энергии упругих искажений кристаллической решетки твердого раствора, связанных с различием сумм ковалентных радиусов атомов молекул этих компонентов. Далее с ростом эпитаксиальной пленки происходит интенсивное замещение пар атомов кремния Si<sub>2</sub> как Ge<sub>2</sub>, так и молекулами GaAs с постепенным увеличением их концентрации. Процесс роста кристаллической решетки сопровождается более интенсивным вхождением в состав пленки атомов Ge. Этот процесс происходит до значения содержания Ge в пленке ~ 91 ат%, что соответствует образованию подслоя твердого раствора замещения  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  с большим содержанием германия ( $0.20 \le x \le 0.91$ ,  $0 \le y \le 0.08$ ). Дальнейшая кинетика роста пленки сопровождается интенсивным замещением Ge-узлов кристаллической решетки молекулами GaAs, а содержание Si в этом подслое составляет не более 1 ат%. С ростом эпитаксиального слоя молярное содержание GaAs в слое растет, достигая на поверхности пленки ~ 94 мол%, а содержание германия уменьшается. В результате образуется подслой твердого раствора  $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$   $(0.09 \le x \le 0.94)$ . Поверхностный слой твердого раствора в большей степени будет характеризоваться параметрами кристаллической решетки, присущей GaAs. Таким образом, при соответствующих термодинамических условиях технологического процесса можно добиться плавного перехода от подслоя Si к GaAs с помощью переходного слоя, состоящего из твердого раствора замещения  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$   $(0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94).$ 

#### 3.2. Фотолюминесценция эпитаксиального слоя твердого раствора $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$ $(0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94)$

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) эпитаксиального слоя твердого раствора  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  $(0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94)$  толщиной  $\sim 25$  мкм показан на рис. 2. Возбуждение ФЛ осуществлялось красным лазерным излучением в области собственного поглощения широкозонной компоненты твердого раствора, т.е. GaAs, со стороны эпитаксиального слоя при температуре жидкого азота (77 К). Как видно из рис. 2, спектр ФЛ имеет широкую полосу, охватывающую ближнюю инфракрасную область спектра излучения от 0.81 до 1.08 мкм с максимумом излучения при длине волны  $\lambda = 0.855$  мкм, что соответствует энергии фотонов E<sub>ph</sub> = 1.45 эВ. За этот пик отвечает излучательная зона-зонная рекомбинация свободных носителей в приповерхностном эпитаксиальном слое толщиной ~ 3 мкм твердого раствора замещения (GaAs)<sub>0.90</sub>(Ge<sub>2</sub>)<sub>0.09</sub>(Si<sub>2</sub>)<sub>0.01</sub> (рис. 1), запрещенная зона Eg которого меньше, чем Eg арсенида галлия,  $E_g(\text{GaAs}) = 1.51$  эВ, и больше, чем  $E_g$  кремния,





**Рис. 2.** Спектр фотолюминесценции эпитаксиального слоя твердого раствора  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  ( $0 \le x \le 0.91$ ,  $0 \le y \le 0.94$ ) при температуре 77 К. На вставке: энергетическая зонная диаграмма твердого раствора  $(GaAs)_{0.90}(Ge_2)_{0.09}(Si_2)_{0.01}$  с размытой полосой энергетических уровней  $E_{i,Si_2}$  ( $E_C$  — зона проводимости,  $E_V$  — валентная зона).

 $E_g(Si) = 1.16$  эВ, и германия,  $E_g(Ge) = 0.73$  эВ, при температуре 77 К. В спектре ФЛ в длинноволновой области при  $\lambda = 0.933$  мкм выделяется сравнительно небольшой, но довольно широкий пик излучения, что соответствует энергии фотонов *E*<sub>ph</sub> = 1.33 эВ. Присутствие такого пика на фоне широкого спектра излучения, по-видимому, свидетельствует о возникновении размытой полосы энергетических уровней ковалентной связи Si-Si  $(E_{i,Si_2})$ , расположенной в запрещенной зоне твердого раствора  $(GaAs)_{0.90}(Ge_2)_{0.09}(Si_2)_{0.01}$  (рис. 2, вставка). Поскольку падающее лазерное излучение поглощается в приповерхностной области пленки толщиной ~ 3 мкм, то люминесцентное излучение происходит из подслоя пленки, где базовой компонентой является широкозонный GaAs. Об этом дополнительно свидетельствует широкая полоса излучения с большой интенсивностью и максимумом при  $\lambda = 0.855$  мкм. Содержание Si в приповерхностной области пленки составляет ~ 1 ат%; следовательно, размытая полоса энергетических уровней при  $E_{\rm ph} = 1.33$  эВ, возможно, обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда с участием ковалентной связи Si-Si, находящейся в окружении обогащенного GaAs подслоя тетраэдрической решетки твердого раствора  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$ . Как известно, энергия ионизации ковалентной связи Si-Si, находящейся в тетраэдрической решетке чистого кремния при 77 К, составляет 1.16 эВ. Однако, когда связь Si-Si находится в окружении сравнительно сильно связанных атомов Ga-As, в результате гибридизации электронных оболочек молекул атомов Si2 и GaAs энергия связи Si-Si увеличивается до 1.33 эВ при 77 К и обусловливает возникновение размытой полосы энергетических уровней ковалентной связи Si-Si в запрещенной зоне

твердого раствора  $(GaAs)_{0.90}(Ge_2)_{0.09}(Si_2)_{0.01}$ . Поскольку ковалентная связь Si–Si является насыщенной, она может быть только донорного типа.

## 3.3. Спектральная зависимость фоточувствительности гетероструктур $n-Si-p(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$ ( $0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94$ )

Для исследования спектральной зависимости фоточувствительности твердого раствора были изготовлены гетероструктуры  $n-\text{Si}-p-(\text{Si}_2)_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_y$  $(0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94)$  с толщиной эпитаксиального слоя ~ 25 мкм. Для сравнения также были исследованы кремниевые структуры *p*-Si-*n*-Si с диффузионным слоем *n*-Si толщиной ~ 1 мкм. На рис. 3 показаны зависимости отношения фототока к его максимальному значению  $(J_{\rm ph}/J_{\rm ph,max})$  исследованных структур при 300 и 77 К от энергии фотонов  $(E_{\rm ph})$ , при освещении лицевой поверхности образцов. Из рис. 3 видно, что спектральная область фоточувствительности гетероструктуры  $n-Si-p-(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  (кривая 1) сдвинута в длинноволновую сторону по сравнению с кремниевой структурой *p*-Si-*n*-Si (кривая 3). Также наблюдается сдвиг максимума чувствительности на 0.2 эВ. Это свидительствует об активном участии в процессе фотогенерации подслоя твердого раствора, обогащенного германием (рис. 1), ширина запрещенной зоны которого меньше, чем Е<sub>g</sub> кремния. Спад фоточувствительности гетероструктуры в коротковолновой области, по-видимому, обусловлен глубиной залегания  $(l_{p-n})$  разделяющего поля p-n-перехода, которая в нашем случае определяется толщиной эпитаксиального слоя:  $l_{p-n} \approx 25$  мкм.



**Рис. 3.** Зависимости отношения фототока к его максимальному значению для гетероструктуры n-Si-p-(Si<sub>2</sub>)<sub>1-x-y</sub>(Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(GaAs)<sub>y</sub> ( $0 \le x \le 0.91$ ,  $0 \le y \le 0.94$ ) при температуре 300 (I), 77 K (2) и контрольной структуры p-Si-n-Si при 300 K (3) от энергии фотонов.

Как видно из рис. 3 (кривая 2),  $J_{\rm ph}/J_{\rm ph,max}$  гетероструктуры  $n-Si-p-(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  при 77 К начинает резко возрастать начиная с энергии фотонов 1.21 эВ и достигает своего максимального значения при  $E_{\rm ph} = 1.69$  эВ. После этого она немонотонно уменьшается, наблюдаются изгиб и максимумы при 1.88 и 2.06 эВ, которые, вероятно, обусловлены различным составом твердого раствора  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  $(0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94)$  по глубине эпитаксиального слоя (рис. 1). Максимум при 1.69 эВ, по-видимому, в большей степени обусловлен влиянием германия, подъем в области 1.77-1.88 эВ обусловлен кремнием, а подъем в области  $E_{\rm ph} \gtrsim 2\,{
m sB}$  — широкозонным компонентом твердого раствора, т.е. арсенидом галлия. Следует отметить, что взаимодействие молекул компонентов твердого раствора влияет на расположение этих максимумов. Энергии ионизации ковалентных связей Ge-Ge, Si-Si и Ga-As в твердом растворе  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$ за счет взаимодействия этих молекул отличаются от энергии в ситуации, когда они находятся в чистом соответствующем полупроводниковом материале.

#### 4. Заключение

Таким образом, показана принципиальная возможность выращивания в едином технологическом цикле эпитаксиальных пленок твердого раствора  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  ( $0 \le x \le 0.91$ ,  $0 \le y \le 0.94$ ) с большим содержанием GaAs (до 94 мол%) на поверхности пленки через буферный слой, состоящий из твердого раствора  $(Si_2)_{1-x}(Ge_2)_x$  ( $0 \le x \le 0.91$ ) на Si-подложках с кристаллографической ориентацией (111) методом жидкофазной эпитаксии из свинцового раствора.

В твердом растворе  $(GaAs)_{0.90}(Ge_2)_{0.09}(Si_2)_{0.01}$  с шириной запрещенной зоны 1.45 эВ при 77 К ковалентные связи Si—Si образуют глубокую размытую полосу энергетических уровней донорного типа, расположенную на 1.33 эВ ниже дна зоны проводимости твердого раствора. Выращенные эпитаксиальные слои могут быть использованы как подложечный материал для дальнейшего наращивания на них полупроводниковых соединений  $A^{III}B^{V}$  или их твердых растворов, имеющих параметры кристаллической решетки, близкие к параметру решетки GaAs. Также они могут быть использованы как фотоактивный полупроводниковый материал для проектирования оптоэлектронных приборов, работающих в ближней инфракрасной области спектра излучения.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. А.Ю. Лейдерман за ценные советы и обсуждение результатов.

#### Список литературы

- 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] А.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, М.У. Каланов, А.Н. Курмантаев, А.Н. Бахтибаев. ФТТ, 55 (1), 36 (2013).
- [4] А.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, У.П. Асатова. ФТП, 46 (8), 1111 (2012).
- [5] А.С. Саидов, М.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, А.Ю. Лейдерман, М.У. Каланов, К.Г. Гаимназаров, А.Н. Курмантаев. ФТТ, 53 (10), 1910 (2011).
- [6] А.С. Саидов, М.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, У.П. Асатова. ФТП, 44 (7), 970 (2010).
- [7] Ш.Н. Усмонов, А.С. Саидов, А.Ю. Лейдерман, Д. Сапаров, К.Т. Холиков. ФТП, 43 (8), 1131 (2009).
- [8] А.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, К.Т. Холиков, Д. Сапаров. Письма ЖТФ, 33 (20), 5 (2007).
- [9] А.Н. Баранов, Б.Е. Джуртанов, А.Н. Именков, А.А. Рогачев, Ю.М. Шерняков, Ю.П. Яковлев. ФТП, 20 (12), 2217 (1986).
- [10] G. Bougnot, F. De Lannoy. J. Electrochem. Soc., 135, 783 (1988).
- [11] С.П. Козырев. ФТП, 43 (7), 943 (2009).
- [12] K. Chilukuri, M.J. Mori, C.L. Dohrman, E.A. Fitzgerald. Semicond. Sci. Technol., 22, 29 (2007).
- [13] R. Ginige, B. Corbett, M. Modreanu, C. Barrett, J. Hilgarth, G. Isella, D. Chrastina, H. von Koenel. Semicond. Sci. Technol., 21, 775 (2006).
- [14] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов (М., Металлургиздат, 1962) т. II [Пер. с англ.: М. Hansen, K. Anderko. Constitution of binary alloys (Toronto-London-N.Y., 1958) v. II].

Редактор Л.В. Шаронова

Liquid phase epitaxy of substitutional solid solution  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  $(0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94)$  and some electrophysical properties

A.S. Saidov, Sh.N. Usmonov, M.S. Saidov

Physicotechnical Institute,

Academy of Sciences of the Republic of Usbekistan, 100084 Tashkent, Uzbekistan

Abstract Substitutional solid solutions  $0 \le y \le 0.94$ ) on  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  $(0 \le x \le 0.91,$ Si substrates with crystallographic orientation (111) have been grown by liquid phase epitaxy from Pb solution-melting. The chemical composition of epitaxial films investigated by X-ray microprobe analysis and the profile of distribution of atoms of solid solution were determined. Spectral dependence of photosensitivity and photoluminescence of the heterostructures  $n-Si-p-(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  at room and liquid nitrogen temperatures were investigated. Two maxima are observed in the photoluminescence spectra of the films  $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$  $(0 \le x \le 0.91, 0 \le y \le 0.94)$  over the wide range background radiation. The main peak with energy 1.45 eV is due to band-toband recombination of the charge carriers of the solid solution, extra one is due to with energy 1.33 eV recombination of charge carriers with impurity levels of Si-Si bond (Si2 has covalent bond with tetrahedral lattice of the solid solution).