ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $(GAAS_{1-\Delta}BI_{\Delta})_{1-X-Y}(GE_2)_X(ZNSE)_Y$ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭПИТАКСИИ

С.З. Зайнабидинов, А.С.Саидов, А.Й.Бобоев, Ж.Н.Усмонов

Показана возможность выращивания твердого раствора $(GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta})_{0,46}(Ge_2)_{0,31}(ZnSe)_{0,23}$ на подложках GaP методом жидкофазной эпитаксии из висмутсодержащего раствора-расплава. Определено, что распределение компонентов по поверхности – однородное, а по толщине пленки содержание Ge_2 и $ZnSe$ меняется в пределах $0 \le x \le 0.31$, $0 \le y \le 0.23$.

Ключевые слова: *жидкофазный, висмутсодержащий, подложка, эпитаксиальная пленка, монокристалл, сфалерит,ориентация, химический состав.*

Growth possibility of the solid solution $(GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta})_{0,46}(Ge_2)_{0,31}(ZnSe)_{0,23}$ on GaP substrates by the method liquid-phase epitaxy from bismuth-containing solution-melts is shown. It is defined that the distribution of components over the surface is homogeneous, and on the film thickness the Ge_2 and $ZnSe$ content varies with in the range $0 \le x \le 0.31$, $0 \le y \le 0.23$.

Key words*: liquid-phase, bismuth-containing, substrate, epitaxial film, single-crystalline, sphalerite, orientation, chemical composition.*

Полупроводниковые эпитаксиальные слои можно получить различными методами, в частности, жидкофазной эпитаксией (ЖФЭ) из раствора-расплава, газофазной эпитаксией с использованием металлоорганических соединений, молекулярно-лучевой эпитаксией и др. Среди этих методов ЖФЭ имеет ряд преимуществ, а именно: возможность выращивания слоев при низких температурах, близких к равновесной кристаллизации; возможность получения многослойных структур и сильнолегированных слоев с заданными параметрами; создание гомо- и гетероизотипных и неизотипных переходов большой площади с эффективными электрофизическими и фотоэлектрическими параметрами, отвечающими требованиям приборов микро- и оптоэлектроники; доступность, гибкость и несложность технологических операций. Так как проводятся интенсивные поисковые работы по выращиванию и исследованию различных приборных структур на основе *ZnSe, ZnS, CdS, GaP, GaAs* и их твердых растворов, полученных методом ЖФЭ [1-3]. Среди материалов вышеуказанной группы GaAs и твердые растворы $(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ на его основе являются перспективными, так как эти твердые растворы обладают уникальными физическими свойствами, связанными с атомоподобным энергетическим спектром КТ и возможностью изготовления на их основе оптоэлектронных приборов. Такие твердые растворы, которые впервые были синтезированы нами в объеме оловянного раствора-расплава и были исследованы их электрофизические и фотоэлектрические свойства [3-7]. Но такие твердые растворы типа $(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ на основе GaAs из малого объема висмутного раствора-расплава еще не выращены.

В данной работе нами была определена возможность выращивания твердых растворов $(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ из висмутного раствора-расплава. Поскольку, применение висмута в качестве металла-растворителя при ЖФЭ арсенида галлия открывает дополнительные возможности (по сравнению с традиционной технологией выращивания из раствора расплава олова и галлия) управления структурным совершенством эпитаксиального слоя GaAs, его электрофизическими свойствами. Снижение плотности дислокаций эпитаксиального слоя GaAs<Bi>, впервые отмеченное в [8], понижение концентрации фоновых примесей [9], управление соотношением собственных точечных дефектов (а, следовательно, процессами вхождения легирующих примесей путем изменения соотношения компонентов на фронте кристаллизации [10]), делают висмут очень привлекательным для использования при ЖФЭ арсенида галлия. Необходимо также отметить очевидную экономическую целесообразность - стоимость висмута в несколько раз ниже по сравнению с оловом и галлием.

Соединения GaAs с висмутом должны приводить к образованию твердых растворов, в которых Bi замещает атомы As, и в данном случае раствор-расплав называется висмутсодержащим. Поэтому выращенные эпитаксиальные слои записываются в виде формулы $(GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta})_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$. В первой части формулы $GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta}$ δ- обычно принимает значения 0 - 0,15 [11].

Эпитаксиальные слои твердых растворов $(GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta})_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ выращивались методом ЖФЭ в кварцевом реакторе вертикального типа с горизонтально расположенными подложками. Сначала в реакторе создавали вакуум до остаточного давления 10^{-2} Па, затем в течение 15 мин через реактор пропускался очищенный 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. Затем подложки на графитовом держателе приводились в контакт с раствором-расплавом, и после заполнения зазоров между подложками раствором – расплавом, подложки поднимались на 1 см выше уровня раствора. После этого система подвергалась принудительному охлаждению по предварительно заданной программе. С охлаждением происходит процесс кристаллизации твердого раствора на верхних и нижних горизонтально расположенных подложках. После понижения температуры до определенного значения подключается центрифуга и раствор-расплав под действием центробежных сил сливается обратно в тигель, тем самым фактически прекращается процесс кристаллизации эпитаксиальных слоев. Технологические процессы производились варьированием начала и окончания температуры кристаллизации и скорости охлаждения раствора-расплава. Подложками служили GaP шайбы диаметром 20 мм и толщиной ~ 400 мкм, вырезанные из монокристаллического фосфида галлия *n* – типа проводимости с кристаллографической ориентацией (111). Состав раствора-расплава был получен на основе предварительных исследований системы Bi–GaAs–Ge–ZnSe и литературных данных [3,12]. В начальный момент роста из раствора-расплава происходит кристаллизация арсенида галлиевого подслоя, поскольку при выбранной температуре эпитаксии раствор-расплав является насыщенным по отношению к $GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta}$. При более низких температурах создаются условия для выращивания твердого раствора $(GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta})_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$, так как при более низких температурах раствор-расплав становится перенасыщены как по $GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta}$, так и по Ge и ZnSe. Эпитаксиальные слои с наилучшими параметрами получались при температуре начала кристаллизации – 750 °С и скорости охлаждения подложки – 1 град/мин. Выращенные эпитаксиальные пленки имели различные толщину – 10 мкм и *p*-тип проводимости с удельными сопротивлениями 10 Ом×см и концентрацией носителей $1{,}5 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$.

При определенных термодинамических условиях возможность образования твердого раствора замещения молекул новых соединений и IV-IV, III-V, II-VI и I-VII определяется типом кристаллических решеток образующих раствор компонентов, их зарядовыми состояниями и геометрическими размерами. С учетом этих факторов и возможности замещения двух, трех или четырех ближайших соседних атомов растворителя *m* соответственно двух-, трех- или четырехатомными молекулами растворимого соединения *n* в [13] предложены условия образования непрерывных твердых растворов замещения в следующем виде:

$$\Delta z = \sum_i z_i^m - \sum_i z_i^n = 0, \qquad (1)$$

$$|\Delta r| = \left| \sum_i r_i^m - \sum_i r_i^n \right| < 0{,}1 \sum r_i^m, \qquad (2)$$

где z_i^m и z_i^m – 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 (1) предусматривает электронейтральность растворяемых химических элементов или соединение в растворяющем полупроводниковом материале; оно выполняется, когда растворяемые элементы или молекулы изовалентны относительно растворяющего полупроводника. Условие (2) предусматривает близость геометрических параметров растворяющего *m* и растворимого *n* соединений, исключающих возникновение значительных искажений кристаллической решетки в твердых растворах. Чем меньше D*r*, тем меньше e, следовательно, тем больше кристаллическое совершенство твердого раствора и тем больше растворимость *n* в *m*. Когда различие суммы ковалентных радиусов атомов молекул растворобразующих компонентов больше 10%, образование непрерывных твердых растворов замещения этих компонентов незначительно. Случай i = 1 выражает условия образования непрерывных твердых растворов атомов химических элементов A, B, . . . растворителя атомами элементов C, D, . . . растворимого элемента или соединения по формуле $A_{1-x}C_x$ или $AB_{1-x}D_x$. Если i = 2, то (1) и (2) выражают условия образования непрерывных твердых растворов замещения двух соседних атомов растворителя двухатомной молекулой растворимого полупроводника по формуле $(AB)_{1-x}(CD)_x$ или $(A_2)_{1-x}(CD)_x$. Рассмотрим условия образования непрерывных твердых растворов замещения на основе соединений IV-IV, III-VIII и II-VI. Для таких систем условие (1) имеет следующий вид:

$$\Delta z_1 = (z_{Ga} + z_{As(Bi)}) - (z_{Ge} + z_{Ge}) = 0$$
$$\Delta z_2 = (z_{Ga} + z_{As(Bi)}) - (z_{Zn} + z_{Se}) = 0, \quad (3)$$
$$\Delta z_3 = (z_{Ge} + z_{Ge}) - (z_{Zn} + z_{Se}) = 0,$$

где $z_{Ga} = +3$, $z_{As(Bi)} = +5$, $z_{Ge} = +4$, $z_{Zn} = +2$ и $z_{Se} = +6$ – валентности атомов галлия, мышьяка, висмута, германия, цинка и селена, соответственно. Из (3) видно, что суммы валентности атомов молекул компонентов равны между собой и выполняются условия электронейтральности. Кроме того, суммы ковалентных радиусов атомов молекул GaAs(Bi), Ge_2 и ZnSe имеют близкие значения:

$$Dr_1 = |(r_{Ga} + r_{As}) - (r_{Ge} + r_{Ge})| = |2{,}41\text{Å} - 2{,}41\ \text{Å}| = 0,$$
$$Dr_2 = |(r_{Ga} + r_{Bi}) - (r_{Ge} + r_{Ge})| = |2{,}68\text{Å} - 2{,}41\ \text{Å}| = 0{,}27\ \text{Å} < 0{,}1 \cdot (r_{Ga} + r_{(Bi)})$$
$$Dr_3 = |(r_{Ga} + r_{As(Bi)}) - (r_{Zn} + r_{Se})| = |2{,}41\text{Å} - 2{,}42\ \text{Å}| = 0{,}01\ \text{Å} < 0{,}1 \cdot (r_{Ga} + r_{As}), \quad (4)$$
$$Dr_4 = |(r_{Ga} + r_{Bi}) - (r_{Zn} + r_{Se})| = |2{,}68\text{Å} - 2{,}42\ \text{Å}| = 0{,}26\ \text{Å} < 0{,}1 \cdot (r_{Ga} + r_{(Bi)}),$$
$$Dr_5 = |(r_{Ge} + r_{Ge}) - (r_{Zn} + r_{Se})| = |2{,}41\text{Å} - 2{,}42\ \text{Å}| = 0{,}01\ \text{Å} < 0{,}1 \cdot (r_{Ga} + r_{As(Bi)}),$$

где $r_{Ga} = 1{,}22$ Å, $r_{As} = 1{,}19$ Å, $r_{Bi} = 1.46$ Å, $r_{Ge} = 1{,}205$ Å, $r_{Zn} = 1{,}22$ Å и $r_{Se} = 1{,}20$ Å- ковалентные радиусы атомов галлия, мышьяка, висмута, германия, цинка и селена по [14]. Из (1) видно, что различие величин сумм ковалентных радиусов атомов молекул GaAs(Bi), Ge_2 и ZnSe незначительны, не приводят к существенной деформации кристаллической решетки, и они удовлетворяют условиям образования непрерывного твердого раствора замещения [13].

Структурные исследования выращенных пленочных твердых растворов, как со стороны подложки, так и пленки, были выполнены при 300 K на усовершенствованном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α – излучения, λ = 0.15418 нм) по схеме θ − 2θ в режиме пошагового сканирования. Структурный анализ показал, что пленка является монокристаллической, имеет сфалеритную структуру с ориентацией (111). Экспериментальное значение параметра решетки подложки a_f = 0,54268 нм, а пленки a_s = 0,54327 нм. Разница параметров решетки пленки и подложки составляла ≈ 0.11 %. Химический состав эпитаксиальных слоев был определен из данных ренгеноструктурного анализа. Показано, что распределение компонентов по поверхности однородное, а по толщине пленки содержание Ge_2 и ZnSe меняется в пределах $0 \le x \le 0.31$, $0 \le y \le 0.23$, что снижает упругие напряжения из-за несоответствия параметров решетки подложки и пленки.

На рис. 1 показано, что распределение растворообразующих компонентов ($GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$, Ge_2, ZnSe) по $(GaAs_{1-\delta}Bi_\delta)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$, по толщине эпитаксиальных слоев. Как видно из рис.1, арсенид галлия уменьшается, а Ge, ZnSe увеличивается до толщины 4 мкм, начиная с 4-6 мкм содержание компонентов твердого раствора остается постоянным.

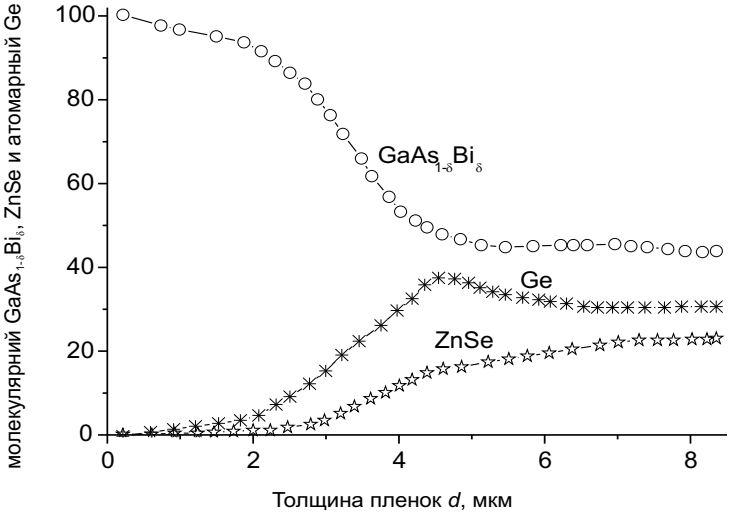

Рис.1. Распределение $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$, Ge_2, ZnSe от толщины в эпитаксиальных слоях твёрдого раствора $(GaAs_{1-\delta}Bi_\delta)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$.

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- структура выращенных эпитаксиальных слоев твердого раствора на поверхности имеет вид $(GaAs_{1-\delta}\ Bi_{\delta})_{0,46}(Ge_2)_{0,31}(ZnSe)_{0,23}$. Эти результаты подтверждают возможность существования молекул $GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta}$, ZnSe и парных атомов Ge_2 в жидкой фазе и доказывают возможность выращивания эпитаксиальных твердых растворов $(GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta})_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$;

- определены оптимальные технологичные режимы выращивания структурно совершенных эпитаксиальных слоев твердых растворов $(GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta})_{0,46}(Ge_2)_{0,31}(ZnSe)_{0,23}$ на GaP подложках (скорость охлаждения - 1град/мин, температура 750 – 650 °С, скорость роста ϑ = 0,15 мкм/мин);

- выращенные эпитаксиальные слои твердого раствора $(GaAs_{1-\delta}Bi_{\delta})_{0,46}(Ge_2)_{0,31}(ZnSe)_{0,23}$ с толщиной 10 мкм на GaP подложках имеют сфалеритную структуру и являются монокристаллическими с ориентацией (111), соответствующей ориентации подложки;

- полученные эпитаксиальные пленки имели зеркально-гладкую поверхность *p*-типа проводимости с концентрацией носителей 1,5 $\cdot 10^{16}$ cm^{-3} и подвижностью 435 $см^2/В\cdot с$, при 300 К.

Литература:

1. Усмонов Ш.Н., Саидов А.С., Лейдерман А.Ю. ФТТ, 2014, том 56, вып. 12, ст. 2319-2325.

2. Саидов А.С., Усмонов Ш.Н., Амонов К.А. Альтернативная энергетика и экология. №15. №137. 2013. ст. 41-45.

3. Зайнабидинов С.З., Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Каланов М.У., Усмонов Ш.Н., Бобоев А.Й. ФТП. 2016,Т.50, Вып.1, С. 60-66.

4. Zainabidinov S., Kalanov M., Boboev A. Proceedings of international conference fundamental and applied problems of physics. (Tashkent 2017, June 13-14.). pp. 107-110.

5. Saidov A. S., Zainabidinov S. Z., Kalanov M.U., Boboev A.Y., Kutlimurotov B.R. Applied Solar Energy. 2015, Volume 51, Issue 3, pp. 206-208.

6. Akramjon Boboev, Makhmud Kalanov and Sirojiddin Zainabidinov. Mediterranean Journal of Physics 2016, 1(1), pp. 12-15.

7. Boboev A.Y., Kalanov M.U., Zainabidinov S.Z., Saidov A.S., Leiderman A.Yu. ДАН РУз, 2016, № 5, ст.15-18.

8. Шутов С. В. Материалы для электронных компонентов. 1999, № 5-6, ст. 48-50.

9. Ганина Н. В., Уфимцев В. Б., Фистуль В. И. Письма в ЖТФ. 1982. Т. 9, вып. 8. ст. 620-623.

10. Жиляк Г. А., Краснов В. А., Крижановский А. Н. и др. Полупроводниковые материалы. М.: Гиредмет, 1992. Вып. 8. ст. 60-61.

11. Lifei Yu, Dechun Li , Shengzhi Zhao, Guiqiu Li and Kejian Yang. Materials, 2012, 5, pp. 2486-2497.

12. Saidov A.S., Boboev A.Y. Growth of solid solutions of replacement $(GaAs)_{0.69}(Ge_2)_{0.17}(ZnSe)_{0.14}$ and $(GaAs)_{0.76}(ZnSe)_{0.15}(Ge_2)_{0.09}$ /The International Symposium «New Tendencies of Developing Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements, Prospectives» November 10-11, 2016. P 178-180.

13. Саидов М.С. Избранные статьи. Тошкент 2010. с.13-17, с.17-24, с.23-24, с.38-43, с. 43-47, с. 78-81.

14. Sheng S.L. Semiconductor Physical Electronics. - Second Edition. - Springer, 2006. - 708 с. - ISBN 978-0387-28893-2.

Андижон давлат университети,
ЎзФА «Физика қуёш» ФТИ ИИБ
2018 йил 30 апрелда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Каримов)