СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(Ge_2)_{1-X-Y}(ZnSe)_X(GaAs)_Y$

С.З.Зайнабидинов, М.У.Каланов, А.Й.Бобоев, Д.П.Абдурахимов

Суюқ фазали эпитаксия усули ёрдамида висмутли аралашма эритмасидан Ge тагликларга $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$ қаттиқ қоришмаларини ўстириш мумкинлиги кўрсатилди. Бу юпқа пардаларда вольт-ампер тавсифининг 1 В гача бўлган тўғри йўналиши экспоненциал $I = I_0exp(qV/ckT)$ ва $V > 1$ В кучланишларда $V \approx V_0exp(Jad)$ субчизиқли боғланиш билан ифодаланди. ВАХнинг субчизиқли қисми инжексиявий камайиш назарияси билан изоҳланди. Ҳарорат ортиши билан асосий заряд ташувчилар ҳаракатчанлигининг камайиши ва ноасосийларнинг ортиши кўрсатилди.

***Калит сўзлар:** эпитаксия, таглик, электрон, ковак, кучланиш, ташувчилар, диффузия, дрейф, субчизиқли, инжекция, ҳаракатчанлик, ҳарорат.*

Показана возможность получения монокристаллического твердого раствора замещения $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$ на подложках Ge методом жидкофазной эпитаксии из висмутного раствора-расплава. Обнаружено, что прямая ветвь вольт-амперной характеристики этих структур при малых напряжениях (до 1В) описывается экспоненциальной зависимостью $I=I_0exp(qV/ckT)$, а при напряжениях $V > 1$В имеется участок сублинейного роста тока с напряжением $V \approx V_0exp(Jad)$. Сублинейный участок ВАХ объясняется на основе теории эффекта инжекционного обеднения. Показано, что подвижность основных носителей уменьшается, а неосновных – увеличивается с ростом температуры.

***Ключевые слова:** эпитаксия, подложка, электрон, дырка, напряжение, носитель, диффузия, дрейф, сублинейный, инжекция, подвижность, температура.*

In this article the possibility of producing single crystal substitutional solid solution $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$ on the germanium substrates by liquid phase epitaxy bismuth molten solution are shown. It is detected that the direct branch of the current-voltage characteristics of these structures at low voltages (up to 1V) is described by an exponential dependence $I=I_0exp(qV/ckT)$, and portion of the sublinear growth with voltage $V \approx V_0exp(Jad)$ at $V > 1V$. The sublinear growth are explained on the basis of the theory of the injection depletion. It is shown that the mobility of majority carriers decreases and the minority carriers increases with growing temperature.

***Key words**: epitaxy, substrate, electrons, holes, voltage, carriers, diffusion, drift, sublinear, injection, mobility, temperature.*

Физические свойства гетероструктуры и характеристики приборов на ее основе зависят от наличия напряжений и дефектов в эпитаксиальных слоях, поэтому определение их структурных параметров является важным как с приборной, так и с технологической точек зрения. В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований и сравнение их с существующими теоретическими представлениями о непрерывных твердых растворах $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$. Эпитаксиальные слои выращивались методом жидкофазной эпитаксии по технологии, описанной в работе [1]. Подложками служили Ge шайбы диаметром 20 мм и толщиной ~ 350 мкм, вырезанные из монокристаллического Ge n-типа проводимости с ориентацией <111> и легированные оловом с концентрацией $(3,5)\times10^{15}$ $см^{-3}$, с удельными сопротивлениями ρ=10 Ом×см. Для выращивания слоев нами был использован кварцевый реактор вертикального типа с горизонтально расположенными подложками. Рост эпитаксиального слоя осуществлялся из малого объема висмутового раствора-расплава, ограниченного двумя подложками в атмосфере очищенного палладием водорода, что дало возможность минимизировать количество расходуемого раствора-расплава. 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 750 °С, система переключалась в автоматический режим и через 40 мин наступало однородное распределение раствора-расплава по всему объему реактора. Потом подложки на графитовом держателе приводились в контакт с раствором-расплавом и, после заполнения зазоров между подложками раствором-расплавом, они поднимались на 1 мм выше уровня раствора. Состав раствора-расплава был получен на основе предварительных исследований системы Ge – ZnSe – Bi – GaAs. Рост слоев осуществлялся из висмутово-

го раствора-расплава принудительным охлаждением в атмосфере очищенного палладием водорода. Скорость принудительного охлаждения в оптимальном режиме составляла 1¸1,5 град/мин. Кристаллизация слоев твердых растворов $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$ осуществлялась в интервале температур 750 – 650 °С и со скоростью ϑ = 0,15 мкм/мин. 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 $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$, так как при этих температурах раствор-расплав становится пересыщенным элементами ZnSe и GaAs. Эпитаксиальные слои имели p – типа проводимости, а толщина слоев составляла d ≈10 мкм. Известно, что величина ковалентных радиусов элементов играет заметную роль в выращивании эпитаксиальных пленок сложного состава. В данном случае суммы ковалентных радиусов атомов молекул GaAs, Ge_2 и ZnSe имеют близкие значения:

$$\begin{aligned} Dr_1 &= |(r_{Ge} + r_{Ge}) - (r_{Ga} + r_{As})| = |2{,}41Å - 2{,}41Å| = 0, \\ Dr_2 &= |(r_{Ge} + r_{Ge}) - (r_{Zn} + r_{Se})| = |2{,}41Å - 2{,}42\ Å| = 0{,}01\ Å < 0{,}1\cdot(r_{Ga} + r_{As}), \\ Dr_3 &= |(r_{Ga} + r_{As}) - (r_{Zn} + r_{Se})| = |2{,}41Å - 2{,}42\ Å| = 0{,}01\ Å < 0{,}1\cdot(r_{Ga} + r_{As}), \end{aligned} \quad (1)$$

где r_{Ge} = 1,205 Å, r_{Zn} = 1,22 Å, r_{Se} = 1,20 Å r_{Ga} =1,22Å и r_{As} = 1,19 Å, - ковалентные радиусы атомов галлия, мышьяка, германия, цинка и селена по [2]. Из (1) видно, что отличие суммы ковалентных радиусов атомов молекул Ge_2, ZnSe и GaAs, не превышает 1%, что не приводит к существенной деформации кристаллической решетки пленки. Следовательно, эти компоненты удовлетворяют условиям образования непрерывного твердого раствора замещения [3]. Кроме того эти компоненты изовалентны, сумма валентности атомов молекул компонентов равны между собой, что для них выполняется также и условие электронейтральности [3].

$$\begin{aligned} \Delta z_1 &= (z_{Ge} + z_{Ge}) - (z_{Ga} + z_{As}) = 0, \\ \Delta z_2 &= (z_{Ge} + z_{Ge}) - (z_{Zn} + z_{Se}) = 0, \\ \Delta z_3 &= (z_{Ga} + z_{As}) - (z_{Zn} + z_{Se}) = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где z_{Ge} = +4, z_{Zn}= +2, z_{Se} = +6 z_{Ga}= +3, и z_{As}= +5, - валентности атомов германия, цинка, селена, галлия и мышьяка, соответственно.

Для электрофизических исследований в структуре создавались омические контакты методом вакуумного напыления серебра – сплошные с тыльной стороны и четырехугольные с площадью 8 мм^2 – со стороны эпитаксиального слоя.

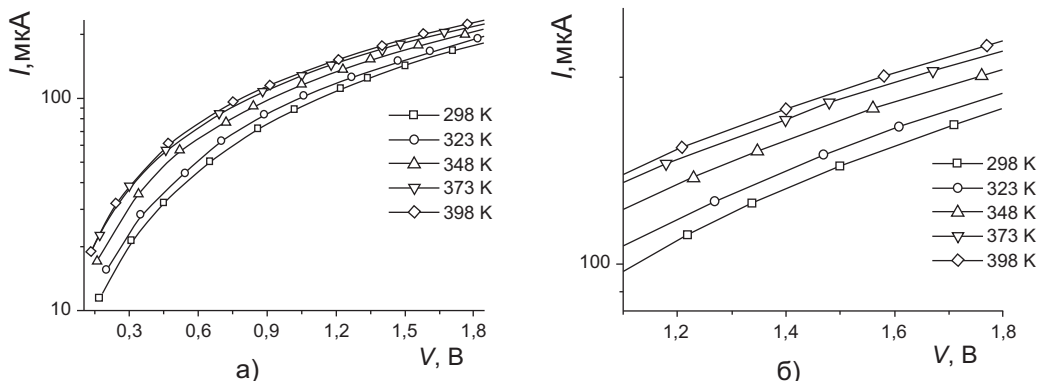

Рис.1. Вольтамперные характеристики nGe-p$(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$ структур в прямом направлении в полулогарифмическом масштабе при различных температурах (*а*) и их сублинейные участки (*б*).

Для определения механизма переноса тока в данных структурах были исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) при различных температурах (рис.1.). Как видно из рис.1. ВАХ в прямом направлении при температурах 298 – 398 К состоит из двух характерных участков. На рис.1(*а*) приведена ВАХ nGe-p$(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$ структур в прямом направлений в полулогарифмическом масштабе. Начальный экспоненциальный участок ВАХ до 1 В хорошо описывается известной теорией В. И. Стафеева [4] и уточненной в [5] для p-i-n- структур:

$$I = I_o e^{\frac{qV}{ckT}}, \quad (3)$$

где q – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, V – напряжение смещения, T – абсолютная температура. Значение «c» в показателе экспоненте непосредственно можно вычислить из экспериментальных данных экспоненциального участка кривых ВАХ с помощью соотношения

$$c = \frac{q}{kT} \cdot \frac{V_2 - V_1}{\ln \frac{I_2}{I_1}}, \quad (4)$$

где I_1, I_2 – значения тока при двух напряжениях V_1, V_2. Значения «c», вычисленные нами по этой формуле, при различных температурах приведены в табл. 1. Как видно из табл.1. величина «c» уменьшается с повышением температуры от 298 К до 398 К.

Таблица 1.

Характеристические параметры твердого раствора $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$

T (K)	298	323	348	373	398
I_0 *(A)*	11.96×10^{-6}	12.26×10^{-6}	14.5×10^{-6}	19×10^{-6}	16×10^{-6}
c	17.75	15	12.53	12.8	10.23
b	12.7	15.4	19.25	18.74	24.9
ρ (Ом×см)	46.35×10^{6}	49.47×10^{6}	45.63×10^{6}	46.27×10^{6}	47×10^{6}
τ, с	1.1×10^{-8}	1.08×10^{-8}	1.05×10^{-8}	9.9×10^{-9}	8.5×10^{-9}

С другой стороны, как показано в работе [6], «c» описывается следующим выражением:

$$c = \frac{2b + ch\left(\frac{d}{L_p}\right) + 1}{b+1}, \quad (5)$$

где d – толщина базы, в нашем случае d = 20 мкм, L_p- диффузионная длина основных носителей – дырок, определяется формулой [7]:

$$L_p = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{q^2 p}} \quad (6)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость, определенная из экспериментальных данных с помощью формулы $C = \varepsilon\varepsilon_0 S/W$, где ε_0 – электрическая постоянная, q и p – заряд и концентрация основных носителей: $b = \mu_n/\mu_p$ отношение подвижностей электронов и дырок. Используя для W = 20 мкм, для b = 12,7, из (6) находим значение L_p диффузионной длины основных носителей, которое равно $3{,}3\times10^{-6}$ м. Подвижность основных носителей – дырок, определенная по методу Холла, составляла m_p = 378 см²/В×с, для оценки принималось значение подвижности неосновных носителей через $m_n = b\times m_p$ = 4800 см²/(В×с). Произведение подвижности на время жизни основных носителей ($m_p t_p$) можно вычислить по формуле:

$$\mu_p \tau_p = \frac{qL_p^2}{kT}. \quad (7)$$

При комнатной температуре произведение $m_p t_p$ имеет значения ~ $4{,}16\times10^{-6}$ см² / В; в свою очередь, это позволило определить время жизни основных носителей ~ $\tau_p = 1{,}1\times10^{-8}$ с.

Предэкспоненциальный множитель I_0 в формуле (3) имеет вид [4]:

$$I_o = \frac{kT}{q} \cdot \frac{S \cdot b \cdot ch(d/L_p)}{2(b+1) \cdot L_p \cdot \rho \cdot tg(d/2L_p)} \cdot \quad (8)$$

где *S* – площадь образца, *r* – удельное сопротивление переходного слоя, расположенного между подложками Ge и эпитаксиального слоя твердого раствора $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$ (т.е. p-n перехода). Значение I_0, определенное из экспериментальных точек кривых ВАХ, при комнатной температуре равнялось 12×10^{-6} А. С помощью уравнения (8) и данных таб.1. было вычислено удельное сопротивление *r* переходного слоя подложки и эпитаксиальной пленки, которая составляла $46{,}35\times10^6$ Ом·см при комнатной температуре. Из табл.1. видно, что с ростом температуры удельное сопротивление слоя между подложкой и эпитаксиальной пленкой почти не меняется.

Таблица 2.

Значения параметра (*a*) и коэффициент диффузии основных носителей(D_p) в зависимости от температуры.

T, K	298	323	348	373	398
a, (см/А)	$10{,}4\times10^5$	$10{,}16\times10^5$	$9{,}87\times10^5$	$9{,}34\times10^5$	$8{,}8\times10^5$
D, (см^2/с)	9.9	10.1	10.37	11	12.8
$\mu_p\cdot N_t$, (В×см×с)$^{-1}$	$1{,}16\times10^{14}$	$1{,}1\times10^{14}$	$1{,}05\times10^{14}$	$1{,}04\times10^{14}$	$1{,}03\times10^{14}$

Из ВАХ, показанных на рис.1, видно, что вслед за обычной экспоненциальной зависимостью на всех ВАХ независимо от температуры, появляется протяженный сублинейный участок (в диапазоне от $V > 1$ до 2 В). По-видимому, эти участки ВАХ могут быть хорошо описаны в рамках теории так называемого «эффекта инжекционного обеднения», впервые предсказанного теоретически в работе [8]. В этом случае ВАХ имеет весьма специфический характер и описывается закономерностью вида:

$$V \approx V_0 e^{Jad}, \qquad (9)$$

где J – плотность тока, d – толщина базы, a – параметр. Недавно подобная зависимость наблюдалась в p - n – структурах, изготовленных на основе непрерывных твердых растворов $(Si_2)_{1-x}(CdS)_x$ [9] и $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$ [10]. Известно [11], что такая ВАХ реализуется в полупроводниковых структурах, содержащих высокие концентрации глубоких примесей, в условиях встречных направлений амбиполярных диффузии и дрейфа. Причем в этом случае параметр a описывается простым выражением [11]:

$$a = \frac{1}{2qD_pN_t}, \qquad (10)$$

зависящим только от коэффициента диффузии основных носителей (т.е. от их подвижности - $D_p = \frac{kT}{q}\mu_p$) и концентрации глубоких примесей N_t. Для реализации этого режима, получившего впоследствии название эффекта инжекционного обеднения (см. [5,9,12]), необходимо соблюдение условия Jad > 2. В нашем случае при комнатной температуре Jad ≈ 9.26, то есть это требование выполняется.

Параметр *a* легко вычислить из соответствующих сублинейных участков ВАХ рис.1(б):

$$a = \frac{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\cdot S}{(I_2 - I_1)\cdot d}, \qquad (11)$$

где *S* – площадь поперечного сечения, (I_1, V_1), (I_2, V_2) – точки, выбранные на экспериментальных кривых участков инжекционного обеднения. Как следует из теории, появление такой ВАХ возможно только при встречных направлениях амбиполярной диффузии неравновесных носителей и их амбиполярного дрейфа, который в этом случае определяется инжекционной модуляцией заряда глубоких примесей [5].

Поскольку мы располагаем набором различных ВАХ, соответствующих различным температурам, мы можем по формуле (11) вычислить значение параметров «*a*» при различных температурах, которые приведены в табл.2.

Величина «a» позволяет из формулы (10) определить концентрацию глубоких примесей, ответственных за появление сублинейного участка (9), которая при комнатной температуре составляет $N = 3\times10^{11}$ см$^{-3}$.

Используя данные таблицы 2, мы нашли зависимости подвижности основных – μ_p и неосновных – μ_n носителей от температуры, которая представлена на рис.2. Из рисунка 2 видно, что μ_p основных носителей в твердом растворе $(Ge_2)_{1-x-y}(ZnSe)_x(GaAs)_y$ уменьшается с ростом температуры, а μ_n неосновных носителей – увеличивается. Это, по-видимому, позволяет заключить, что в данном твердом растворе превалирующую роль в механизме подвижности играет рассеяние носителей на ионах глубоких примесей.

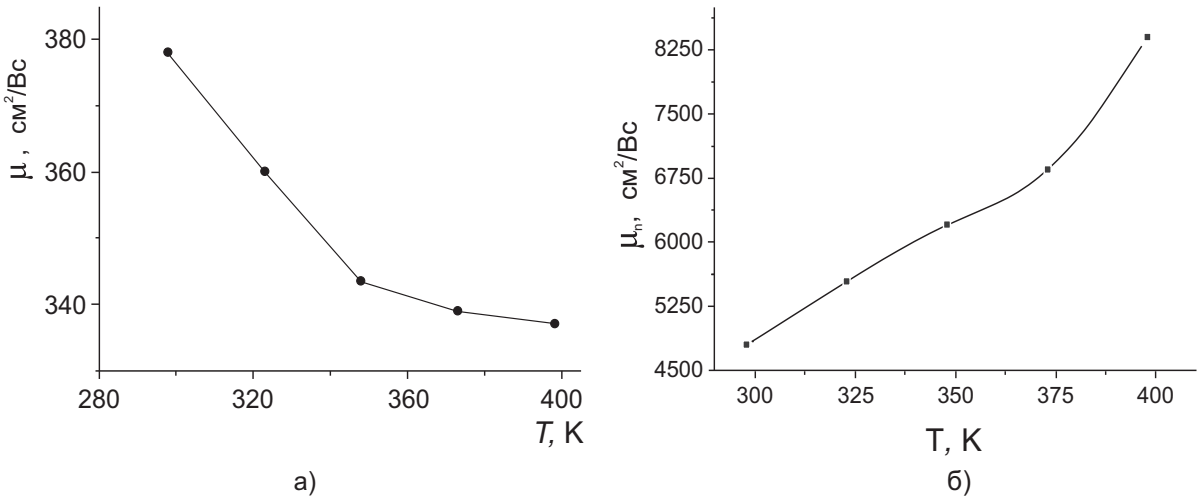

Рис.2. Зависимость подвижности основных носителей – μ_np (а) и неосновных носителей – μ_pn (б)твердого раствора (Ge2)1-x-y(ZnSe)x(GaAs)y от температуры

Работа выполнена по гранту № ФА-Ф2-Ф120 Комитета по координации и развитию науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Литература:

1. Saidov A.S., Razzakov A.Sh., Risaeva V.A., Koschanov E.A. Materials chemistry and physics. Vol. 68, p.1-6. (2001).

2. Справочник химика / под.ред. Б.П. Никольского.- М-Л: Химия, 1982. Т.1, 384 с.

3. Саидов М.С. Гелиотехника. В.3, ст.4-10 (2001).

4. Стафеев В.И. Влияние сопротивления толщи полупроводника на вид вольтамперной характеристики диода // ЖТФ.-Ленинград, 1958.- т.28, в.8.- С.1631-1641.

5. Адирович Э.И., Карагеоргий-Алкалаев П.М., Лейдерман А.Ю. Токи двойной инжекции в полупроводниках.- М.: Советское радио, 1978.

6. Лейдерман А.Ю. Карагеоргий-Алкалаев П.М. К теории полупроводниковых приборов при высоких уровнях инжекции./ «Изв. АН РУз ССР. Сер.физ.мат.».-Т.,1965.-№5.-С.80-82.

7. Зеегер К. Физика полупроводников.- М.: Мир, 1977.- 616 с.

8. Leiderman A.Yu., Karageorgy-Alkalaev P.M. Sol. St. Commun., 27, 339 (1976).

9. Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Усмонов Ш.Н., Холиков К.Т. ФТП, 43(4), 436 (2009).

10. Саидов А.С., Саидов М.С., Усмонов Ш.Н., Асатова У.П. ФТП, 44(7), 970-977 (2010).

11. Усмонов Ш.Н., Мирсагатов Ш.А., Лейдерман А.Ю. ФТП 44(3), 330-334 (2010).

12. Карагеоргий-Алкалаев П.М., Лейдерман А.Ю. Фоточувствительность полупроводниковых структур с глубокими примесями.- Т.: Фан, 1981.

Андижон давлат университети,
ЎзФА Ядро физикаси институти,
Тошкент ахборот технологиялари университети
2015 йил 4 сентябрда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. Р.Алиев)