ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО СЛОЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(GAAS)_{1-x-y}(GE_2)_x(ZNSE)_Y$

С.З. Зайнабидинов, Ш.Х. Йулчиев, А.Й.Бобоев, Х.А. Махмудов, М Кучкарова

Суюқ фазали эпитаксия усули билан қалайли аралашма эритмадан GaAs тагликларига $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ қаттиқ қоришмасини ўстириш имконияти кўрсатилган. Компонентларнинг сирт бўйлаб текис тақсимланиши, юпқа парда қалинлиги бўйича эса Ge_2 ва ZnSe $0 £ x £ 0.17, 0 £ y £ 0.14$. *оралиқда ўзгариши аниқланган.*

Калит сўзлар*: Суюқ фаза, қалай, таглик, эпитаксиал парда, монокристал, сфалерит, йўналиш, кимёвий таркиб.*

Показана возможность выращивания твердого раствора $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ на подложках GaAs методом жидкофазной эпитаксии из оловянного раствора-расплава. Определено, что распределение компонентов по поверхности однородное, а по толщине пленки содержание Ge_2 *и ZnSe меняется в пределах* $0 £ x £ 0.17, 0 £ y £ 0.14$.

Ключевые слова: жидкофазный, олово, подложка, эпитаксиальная пленка, монокристалл, сфалерит, ориентация, химический состав

Growth possibility of the solid solution $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ *on GaAs substrates by the method liquid-phase epitaxy from tin solution-melts is shown. It is defined that the distribution of the components over the surface is homogeneous, and on the film thickness the* Ge_2 *and ZnSe content varies in the range* $0 £ x £ 0.17, 0 £ y £ 0.14$.

Key words*: liquid-phase, tin, 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 металлорганических 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 с большой площадью с заданными электрофизическими и фотоэлектрическими параметрами, отвечающими требованиям производства приборов микро- и оптоэлектроники; доступность, гибкость и несложность технологических операций. Поэтому проводятся интенсивные поисковые работы по выращиванию и исследованию различных приборных структур на основе GaAs, ZnSe, ZnS, CdS, GaP и их твердых растворов, с помощью методам ЖФЭ [1-5]. Среди материалов вышеуказанной группы GaAs и твердые растворы $(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ на его основе являются перспективными[6-9] и установлено, что эти твердые растворы обладают уникальными физическими свойствами, связанными с атомоподобным энергетическим спектром квантовых точек и возможностью изготовления на их основе оптоэлектронных приборов. В связи с этим определение условий выращивания твердых растворов с нанокристаллитами (квантовыми точками или ямами) является актуальней задачей современной микро-и оптоэлектроники.

В данной работе нами были определены, оптимальные технологические условия выращивания твердых растворов $(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ из оловянного раствора-расплава с заранее заданными свойствами.

Твердые растворы $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ выращивались на монокристаллических подложках GaAs с ориентацией (100) *n*-типа проводимости ($n = 5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$) методом жидкофазной эпитаксии по технологии, описанной в работе [10]. Подложки имели диаметр 20 мм и толщину □ 350 мкм. Для выращивания твердого раствора нами был использован кварцевый реактор вертикального типа с горизонтально расположенными подложками. Рост эпитаксиального слоя осуществлялся из малого объема оловянного 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 необходимого значения, система переключалась в автоматический режим. В течение 50-60 мин производилась гомогенизация раствора-расплава. Далее, подложки на графитовом держателе приводились в контакт с раствором-расплавом и после заполнения им зазоров между подложками поднимались на 1 см выше уровня раствора. Для приготовления жидкого раствора-расплава была изучена растворимость GaAs, Ge и ZnSe в Sn в интервале температур 730−640 °С с учетом потери веса образцов арсенида галлия, германия и селенида цинка, помещенных в жидкое олово и выдержанных в нем до насыщения раствора. При этом учитывалось влияние GaAs на растворимость Ge и ZnSe. Состав раствора-расплава Sn-GaAs-Ge-ZnSe рассчитывался на основе литературных данных [10–12] и результатов предварительных опытов с учетом растворимости бинарных компонентов. При выбранных температурах Ga-As, Ge - Ge и Zn-Se находятся в жидком олове в виде молекул, что является важным для выращивания твердого раствора замещения. Исходя из принципа подобия (подобное растворяется в подобном) можно предположить, что в начальный момент роста эпитаксиального слоя происходит кристаллизация слоев арсенида галлия, поскольку при выбранной температуре эпитаксии раствор является насыщенным по отношению к GaAs. При более низких температурах создаются условия для выращивания твердого раствора $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$, так как при этих температурах раствор-расплав на фронте кристаллизации становится пересыщенным германия и селенидом цинка. Образцы выращивались при различных значениях параметров жидкостной эпитаксии.

Исследовались эпитаксиальные слои, полученные варьированием расстояний между верхними и нижними подложками, начало и окончание температуры кристаллизации и скорости принудительного охлаждения оловянного раствора-расплава. Эпитаксиальные слои с наилучшими параметрами получались при расстоянии между верхними и нижними подложками 1 мм в температурном интервале от 730 до 640 °С и в интервале скоростей охлаждений 1 град/мин. Выращенные пленки имели дырочный тип проводимости с $\rho = 5{,}1\cdot10^{17}$ см$^{-3}$. В зависимости от параметров технологического процесса толщина выращенных пленок составляла от нескольких до 10 мкм. Поскольку периоды кристаллических решеток GaAs (5,646 Å), Ge (5,6576) и ZnSe (5,661 Å) [13] отличаются незначительно, то для дальнейшего сглаживания параметров решетки и плавного перехода от подложки GaAs к эпитаксиальному слою $(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ с большим содержанием ZnSe, мы использовали варизонный буферный слой с переменным составом ТР, состоящего из компонентов GaAs, Ge_2 и ZnSe. Эти компоненты изовалентны, т.е. суммы валентностей атомов молекул компонентов равны между собой. В работе [13] были представлены условия образования ТР замещения в многокомпонентные системы типа A_2, AB, CD в следующем виде:

$$\Delta Z_i = (Z_A + Z_B) - (Z_C + Z_D) = 0 \quad (1)$$

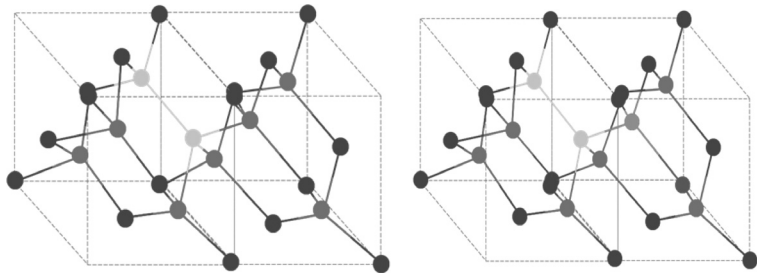
$$\Delta r_i = (r_A + r_B) - (r_C + r_D) < 0{,}1(r_A + r_B) \quad (2)$$

где Z_i – валентность, r_i – ковалентный радиус атомов компоненты *i.* Условие (1) показывает изовалентность компонентов, что выполняется для системы GaAs-Ge_2, GaAs-ZnSe, и Ge_2-ZnSe, а условие (2) предусматривает рекомбинационную пассивность примесей. В таком случае взаимное молекулярное замещение этих компонентов не сильно деформирует кристаллическую решетку, энергия упругих искажений решетки будет минимальной; следовательно, они образуют твердый раствор замещения в виде $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$, тетраэдрические связи которого показаны на рис.1. На рис. 1, *а* изображены тетраэдрические связи $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ в слое, обогащенном молекулами арсенида галлия, когда некоторые слои в матрице GaAs заменены парными атомами Ge_2, рис.1, *b* – показаны такие же связи в слое, обогащенном арсенидом галлия, когда некоторые молекулы GaAs заменены парными атомами Ge_2 и соединениями молекулы ZnSe. Близость параметров решетки и плавный переход от арсенид-галлиевой подложки к эпитаксиальному слою $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ предотвращает механические напряжения, возникающих в переходной области подложка-пленка.

Структурные исследования выращенных пленочных твердых растворов и подложек были выполнены на рентгеновском диффрактометре-6100 (XRD-6100, Sahimdzu, Japan, $Cu_{K\alpha}$ – излучения, λ = 0.15418 нм) по схеме θ-2θ в режиме пошагового сканирования. Рентгеновское напряжение составляло 40 кВ, а ток – 30 мА. Диапазон сканирования: 8.000-90.000, скорость сканирования 2 град/мин и шаг выборки = 0,02 град. Структурный анализ показал, что пленка является монокристалличе-

ской, имеет сфалеритную структуру с ориентацией (100). Экспериментальное значение параметра решетки подложки a_{GaAs} = 0.56532 нм, а пленки a_f = 0.56568 нм. Разница параметров решетки пленки и подложки составляла ≈ 0.064 %. 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 $0 \le x \le 0.17$, $0 \le y \le 0.14$, что снижает упругие напряжения из-за несоответствия параметров решетки подложки и пленки.

На рис. 2 показано, что распределение растворообразующих компонентов (GaAs, Ge_2, ZnSe) по $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ толщине эпитаксиальных слоев. Как видно из рис.2 арсенида галлия уменьшается, а Ge, ZnSe увеличивается до толщины 4 мкм, начиная с 4-6 мкм. Содержание компонентов твердого раствора остается постоянным.



a *b*

Рис.1. Пространственная конфигурация тетраэдрических связей молекул непрерывных твердых растворов $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ (a) и $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$(b).

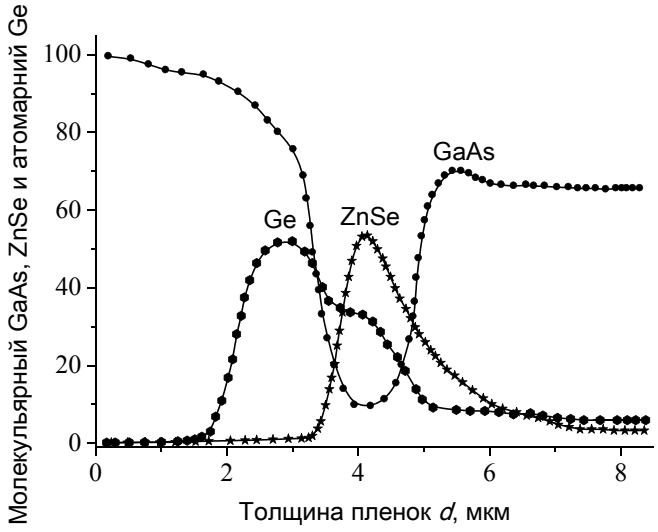


Рис.2. Распределение GaAs, Ge_2, ZnSe от толщины в эпитаксиальных слоях твёрдого раствора $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$.

Таким образом, впервые на монокристаллических *n*-GaAs подложках с ориентацией (100) методом жидкофазной эпитаксии из оловянного раствора-расплава выращены монокристаллические твердые растворы $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$; определены оптимальные технологичные режимы выращивания структурно совершенных, эпитаксиальных слоев (скорость охлаждения - 1 град/мин, температура 730 – 640 °С, скорость роста ϑ = 0,15 мкм/мин); выращенные эпитаксиальные пленки имели толщины составляли 10 мкм и р-тип проводимости с удельными сопротивлениями 0,1 Ом□см и концентрацией носителей $5{,}1 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$; выращенные эпитаксиальные слои твердого раствора $((GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ с толщиной 10 мкм на GaAs подложках имеют сфалеритную структуру и являются монокристаллическими с ориентацией (100), соответствующей ориентации подложки.

Литература:

1. Zaynabidinov S.Z., Saidov A.S., Leiderman A.Yu., Kalanov M.U., Usmonov Sh.N. and Boboev A.Yu. Growth, Structure, and Properties of GaAs-Based $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ Epitaxial Films. Semiconductors, 2016, Vol. 50, Issue 1, pp. 59–65.

2. Usmonov Sh.N., Saidov A.S., Leiderman A.Yu. Effect of injection depletion in *p-n* heterostructures based on solid solutions $(Si_2)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs)_y$, $(Si_2)_{1-x}(CdS)_x$, $(InSb)_{1-x}(Sn_2)_x$, and $CdTe_{1-x}S_x$. Physics of the Solid State, 2014, Volume 56, Issue 12, pp 2401–2407.

3. Sungwoo Kim, Taehoon Kim, Meejae Kang et.al. Highly Luminescent InP/GaP/ZnS Nanocrystals and Their Application to White Light-Emitting Diodes. J. Am. Chem. Soc., 2012, Vol. 134, Issue 8. p. 3804-380

4. Dmitri V.T., Ivo M., Stephan G., Andreas K., Oliver B., Horst W. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core − Shell−Shell Nanocrystals. J. Phys. Chem. B, 2004, Vol.108, Issue 49 pp. 18826-1883.

5. Zhou X.T., Kim P.-S. G., *and* Sham T.K. Fabrication, morphology, structure and photoluminescence of ZnS and CdS nanoribbons. Journal of Applied Physics, 2005 Vol. 98, Issue 2 pp 4312.

6. Saidov A.S., Zaynabidinov S.Z., Kalanov M.U., Boboev A.Y., Kutlimurotov B.R. Peculiarities of photosensitivity of *n*(GaAs)–*p*$(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ structures with quantum dots. Applied Solar Energy. 2015, Volume 51, Issue 3, pp. 206-208.

7. Зайнабидинов С.З., Бобоев А.Й., Усмонов Ж.Н. **Влияние нанокристаллов германия и селенида цинка на фотоэлектрические свойства гетероструктуры** *n*-GaAs – *p*-$(GaAs)_{0,69}(Ge_2)_{0,17}(ZnSe)_{0,14}$. Альтернативная энергетика и экология, 2019, № 10-12. – С. 43-51.

8. Бобоев, А.Й., Зайнабидинов С.З. и др. Электрические и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных пленок $(GaAs)_{1-x-y}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$. Узбекский физический журнал.- 2015.- Вып. 17. № 4.- С.218–224.

9. Akramjon Boboev, Makhmud Kalanov and Sirojiddin Zainabidinov. Influence of Temperature on Current-Voltage characteristics of n-GaAs – p-$(GaAs)_{1-x-y}(ZnSe)_x(Ge_2)_y$ heterostructures. Mediterranean Journal of Physics. – 2016, Vol. 1, Issue 1, pp. 12-15.

10. 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.

11. Saidov A.S., Usmonov Sh.N., and Saparov D.V. Structural Studies of the Epitaxial Layer of a Substitutional Solid Solution $GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ **with Nanocrystals.** Advances in Materials Science and Engineering, 2019, Vol. 1, pp. 1-9.

12. Saidov A.S. et.al. Growth of $(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$ solid solution films and investigation of their structural and some photoelectric properties. Physics of the Solid State, 2011, Vol. 53, Issue. 10, pp. 2012–2021

13. Саидов М.С. Избранные статьи.- Тошкент, 2010.- 136 с.

Андижон давлат университети,
2019 йил 3 январда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Каримов)