СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ GEZNSE/GAAS

С.З.ЗАЙНОБИДИНОВ, А.С.САИДОВ, М.У.КАЛАНОВ, Р.Н.ХАМРАЕВА, Д.А.НИШАНОВА, А.Ю.БОБОЕВ, Ж.Н.УСМОНОВ

Суюқ фазали эпитаксия усули ёрдамида GaAs тагликка $(Ge_2)_x(ZnSe)_y(GaAs)_{1-x-y}$ ($0 \le x \le 0,17$; $0 \le y \le 0,14$) ўрин олмашувли қаттиқ қотишманинг юпқалари ўстирилди. Рентгенодифракциявий таҳлил олинган юпқаларнинг (100) ориентацияга ва сфалеритга (ZnS) хос тузилишга эга монокристаллилигини кўрсатди. Юпқаларнинг кристалл панжараларини ўлчамлари a_f = 0,56697 nm га тенг бўлиб, жадвал қийматларига a_s = 0,56463 nm яқин.

In this article the author tries to describe his experiment on growing GaAs substrates by liquid phase epitaxy. By means of liquid phase epitaxy he managed to receive (Ge2)x (ZnSe) y(GaAs)1-x-y (0< x <0,17; 0< y < 0,14). X-ray diffraction investigation shows that obtained films single-crystalled with orientation (100) and have structure sphalerite (ZnS). The value of lettice parameters of epitaxal films af =0, 56697 nm, that is near to table value as = 0,56463 nm.

Введение

Полупроводниковые гетероструктуры (semiconductor heterostructure) применяются для создания приёмников оптического излучения - фотодиодов, фототранзисторов и фототиристоров, преобразователей ИК-излучения в видимые, а также оптоэлектронные приборы - гетеролазеры. В настоящее время для получения полупроводниковой гетероструктуры в основном применяются 3 метода: жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ), химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) и молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ). В наиболее широко используемом методе ЖФЭ осаждение эпитаксиального слоя происходит из раствора-расплава, который находится в контакте с поверхностью подложки (для $A^{III}B^{V}$ растворитель чаще всего элемент III группы). Метод ХОГФ применяется в основном для выращивания эпитаксиальных гетероструктур на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$. В методе МПЭ эпитаксиальные слои выращиваются осаждением на подложке атомов и молекул, потоки которых формируются в сверхвысоком вакууме [1-3]. Путем подбора параметров гетероструктуры (материалы, толщины, последовательность расположения слоев и т.п.) практически возможно получение гетероструктруры с требуемыми свойствами. Необходимо отметить, что в гетероструктуре различные полупроводниковые материалы должны соединяться между собой на атомном уровне, образуя единую кристаллическую решетку [1,3].

Таким образом, гетероструктура представляет собой один или несколько эпитаксиальных слоев различного состава, выращенных на подложке, задающей кристаллографическую ориентацию, и является, несомненно, более сложным объектом исследования, чем монокристаллы элементарных полупроводников. Эксперименты по взаимодействию первичного пучка рентгеновских лучей с гетероструктурой показывают, что минимальная толщина гетероструктуры, необходимая для формирования дифракционной картины, может быть значительно меньше, чем глубина проникновения рентгеновского пучка для данного материала. Это дает принципиальную возможность получения дифракционных линий одновременно от двух и более слоев гетероструктуры. Ясно, что в случае равенства постоянных решеток контактирующих слоев, дифракционные линии от них будут совпадать (при отсутствии разориентации одного слоя относительно другого). Если же имеет место рассогласование постоянных решеток, то линии сдвинутся относительно друг друга на значительное расстояние по углу рассеяния [3-6].

Поскольку физические свойства гетероструктуры и характеристики приборов на ее основе зависят от напряжений и дефектов в эпитаксиальных слоях, определение структурных параметров их является важным как с приборной, так и с технологической точки зрения. В настоящей работе приводятся первые результаты экспериментальных исследований по выращиванию и структурным характеристикам полупроводникового твердого раствора $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x(GaAs)_y$.

Образцы и методика эксперимента

Гетероструктуры типа GeZnSe/GaAs были изготовлены выращиванием эпитаксиального слоя твердого раствора $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ на подложках GaAs с ориентацией (100), ∅ = 20 мм, толщиной ~ 350 мкм в лаборатории «Рост полупроводниковых кристаллов» ФТИ АН РУз. Рост эпитаксиального слоя осуществлялся из ограниченного объема оловянного раствора-расплава. Состав раствора-расплава был выбран на основе предварительных исследований системы Sn-ZnSe-Ge и данных литературы [7]. Совершенные эпитаксиальные слои с зеркальными поверхностями и с наилучшими характеристиками выращивались при следующих параметрах технологического режима: температура начала кристаллизации – 640° С, толщина раствора-расплава – 0,5 мм, скорость принудительного охлаждения 1 град/мин, скорость кристаллизации слоев составляла $\upsilon_к$ = 0.15 мкм/мин. Выращенные пленки имели толщину ~ 10 и 18 мкм. Структурные исследования были выполнены в Институте ядерной физики АН РУз на усовершенствованном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с $Cu_{K\alpha}$–излучением (λ=0.15418 nm) по схеме ϑ–2ϑ, в режиме пошагового сканирования.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена рентгенограмма подложки GaAs. Видно, что в дифракционной картине присутствуют несколько селективных структурных рефлексов с различной по величине интенсивностью. Анализ показал, что поверхность подложки соответствует кристаллографической плоскости (100). Об этом свидетельствуют присутствия на рентгенограмме серии селективных рефлексов типа {H00} (где H=1,2,3,..) с большой интенсивностью; структурные линии $(200)_{GaAs}$ с d/n = 0.2814, $(400)_{GaAs}$ с d/n = 0.1412 и $(600)_{GaAs}$ с d/n = 0.09422 нм. Их β – составляющие видны при углах рассеяния 2θ = 28.2˚, 2θ = 58.8˚ и 2θ = 95.2˚, соответственно. В дифракционном спектре еще в средних углах рассеяния выделяется структурный рефлекс $(220)_{GaAs}$ с d/n = 0.1998 нм при 2θ = 45.4˚ с очень слабой интенсивностью от кристаллической решетки подложки. Большая интенсивность ($2\cdot10^5$ имп·сек$^{-1}$) основного рефлекса $(400)_{GaAs}$ и сравнительно узкая ширина (FWHM = 0.0039 рад) и ровный минимальный уровень неупругого фона свидетельствуют о совершенстве кристаллической решетки подложки. Экспериментальное значение параметра решетки подложки a_{GaAs} =

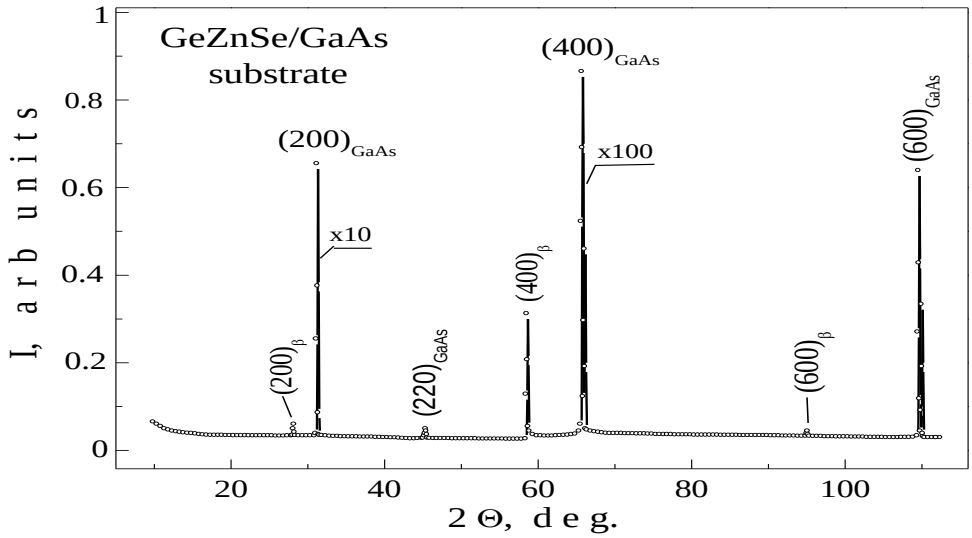

Рисунок 1. **Рентгенограмма подложки–GaAs**

= 0.56532 nm, что очень близко к табличному значению a_{GaAs} = 0.5646 nm [8].

На рисунке 2 представлена рентгенограмма эпитаксиальной пленки твердого раствора $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x(GaAs)_y$. Она существенно отличается от рентгенограммы подложки и в ней наблюдаются: увеличение интенсивности основного рефлекса (400) на 4.5 %; 1.7 и 1.4 раза интенсивности рефлексов (200) и (600), соответственно и на незначительную величину (220); появление новых структурных линий с d/n = 0.1268 нм (2θ = 74.9˚), с d/n = 0.1263 нм (2θ = 75.2˚) и с d/n = 0.1001 нм (2θ = 100.8˚); немонотонный характер уровня неупругого фона в областях малых и средних углов рассеяния. Сравнительно узкая ширина (FWHM = $4.36x10^{-3}$ рад) и большая интенсивность ($2\cdot10^5$ имп·сек$^{-1}$) основного

рефлекса (400), а также присутствие на рентгенограмме других четных порядков этого отражения, свидетельствуют о высокой степени совершенства кристаллической решетки пленки, то есть выращенная пленка имеет сфалеритную структуру (структура типа ZnS) и является монокристаллической с ориентацией (100). Размер субкристаллитов (блоков) пленки, оцененный по ширине данного пика, составляет около 52 нм.

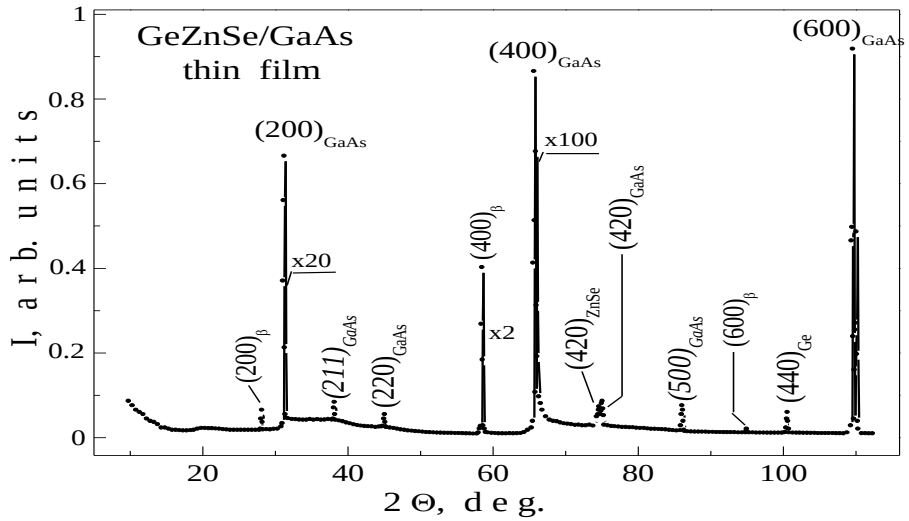

Рисунок 2. **Рентгенограмма эпитаксиальной пленки– GeZnSeGaAs, толщиной 10 мкм**

Значительное расщепление этого рефлекса по α_1 и α_2 компонентам излучения, но ниже чем расчетное ($I(\alpha_1) = 2\ I(\alpha_2)$), показывает наличие незначительного упругого микронапряжения в решетке пленки. Микроискажения решетки и несколько большее значение интенсивности рефлексов {H00}, где H = 2,4,6…, чем интенсивность этих же линий подложки, свидетельствуют о частичном замещении некоторых молекул арсенида галлия на молекулы селенида цинка и германия в дефектоспособных областях арсенида галлиевой решетки пленки, где имеются узлы с высоким потенциалом, то есть на границе и приграничной области раздела блоков. Об этом свидетельствует значение параметра решетки пленки, определенное по трем рефлексам – (200), (400) и (600) с помощью экстраполяционной функции Нельсона–Рейли $\xi = (1/2)\cdot[(\cos^2\theta/\theta + (\cos^2\theta/\sin\theta)] - a_f = 0.56568$ nm, что несколько больше, чем параметр решетки подложки – $a_s = 0.56532$ nm. Дополнительным подтверждением служит присутствие на рентгенограмме слабых запрещенных отражений (211) с d/n = 0.2305 нм ($2\theta = 38.5^\circ$) и (500) с d/n = 0.1128 нм ($2\theta = 86.1^\circ$) для сфалеритных структур, интенсивности которых относятся к интенсивности

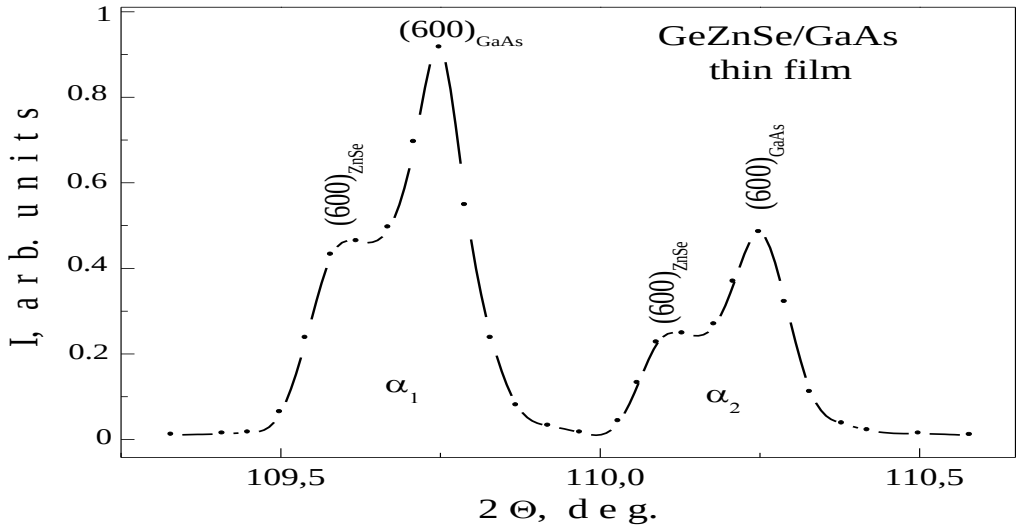

Рисунок 3. **Форма рефлекса (600) пленки GeZnSeGaAs**

основного пика (400), как I(211) / I(400) = 4.73×10^{-4} и I(500) / I(400) = $2.74\cdot10^{-4}$, соответственно [9]. Однако уровень неупругого фона пленки в окрестностях структурных рефлексов (200) и (400) на 22 % выше, чем уровень фона в аналогичных угловых диапазонах подложки, свидетельствует о локальном характере сосредоточения упругой энергии в решетке пленки. Все эти данные подтверждают значительно меньшие величины микроискажения в решетке пленки и, возможно, они являются следствием близости ионных радиусов элементов пленки: r_{Zn} = 0.074 nm, r_{Se} = 0.050 nm, r_{As} = 0.058 nm, r_{Ga} = 0.062 nm и r_{Ge} = 0.053 nm [3,10].

Видимо, малая величина искажений решетки стимулировала формирование нановключений различных фаз для энергетической стабилизации пленки.

Свидетельством служит форма дифракционного отражения (600) (рисунок 3). Видно, что удовлетворительно разрешается дифракционное отражение (600)

по α_1 и α_2 компонентам излучения для решетки GaAs и ZnSe, соответственно. Дополнительным подтверждением формирования нановключений являются появления нескольких новых селективных рефлексов со значительной интенсивностью в дифракционной картине пленки. Анализ показал, что новые структурные линии с d/n = 0.1268 нм (2θ = 74.9˚) и с d/n = 0.1263 нм (2θ = 75.2˚) являются дифракционными отражениями от плоскостей (420) кристаллической решетки нанокристаллов ZnSe и GaAs с размерами ~59 и ~48 нм, соответственно. Структурный максимум (440) с d/n = 0.1001 нм (2θ = 100.8˚) принадлежит кристаллической решетке нанокристаллов Ge с размером ~ 44 нм. Экспериментально определенное значение параметра решетки селенида цинка и арсенида галлия составляло a_{ZnSe} = 5.6697 Å и a_{GaAs} = 5.6697 Å, что близко к табличному a_{ZnSe} = 5.661 Å и a_{GaAs} = 5.646 Å, соответственно[1,8]. Значение параметра решетки нанокристаллов Ge определенное из рентгенограммы составило a_{Ge} = 5.6625 Å, что также близко к табличному a_{Ge} = 5.6576 Å [8].

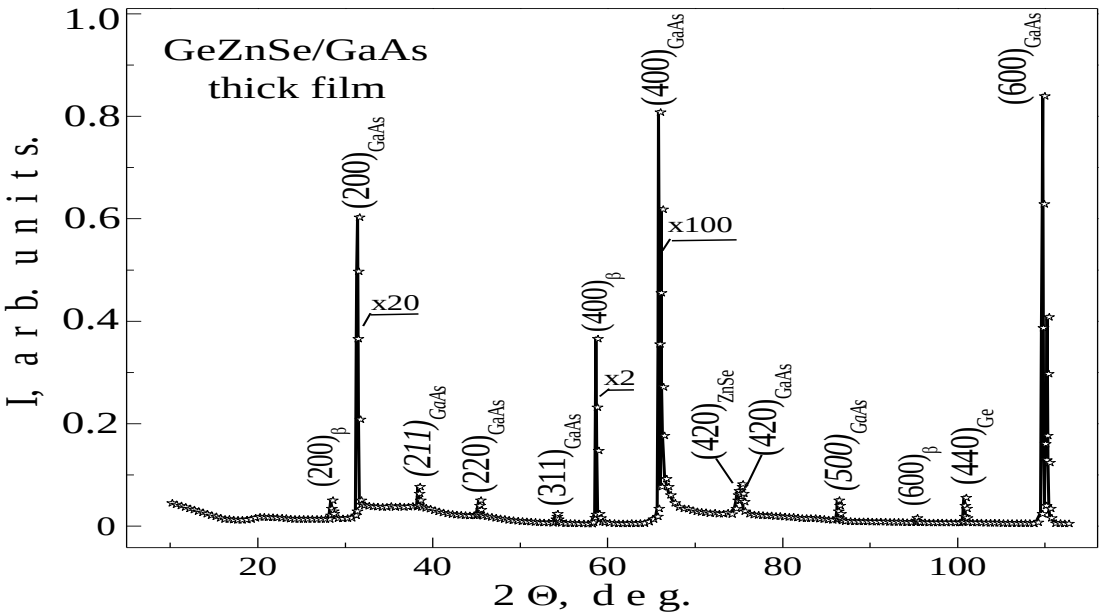

Рисунок 4. **Рентгенограмма эпитаксиальной пленки– GeZnSeGaAs, толщиной 18 мкм.**

Рентгенограмма более толстой (18 мкм) пленки показана на рисунке 4.

Дифракционная картина толстой пленки (рисунок 4) на вид очень похожа на дифракционный спектр тонкой пленки (рисунок 2). Исключением является появление на рентгенограмме толстой пленки селективного рефлекса (311) с d/n = 0.1689 нм (2θ = 54.3˚) и уменьшение интенсивности сильных рефлексов типа {H00}от 4 до 9 %. Видимо, с увеличением толщины пленки появляется новое энергетически выгодное направление роста кристаллитов, обусловленное накоплением упругой энергии в локальных местах решетки. Следовательно, увеличение толщины пленки способствует росту кристаллитов с другой ориентацией, что снижает степень монокристалличности выращиваемой пленки.

Таким образом, результаты проведенных структурных исследований приводят к следующему заключению:

– выращенные жидкофазной эпитаксией пленки Ge-ZnSe-GaAs имеют сфалеритную структуру и являются монокристаллическими, с размерами блоков 52 нм и с ориентацией (100), соответствующей ориентации подложки;

– молекулы ZnSe и Ge частично заменяют молекулы GaAs в дефектоспособных областях матричной решетки – на границах и приграничных областях фаз и раздела с последующей сегрегацией ионов германия и молекул селенида цинка с образованием нанокристаллов в этих местах;

– увеличение толщины приводит к снижению степени монокристалличности и появлению поликристалличности выращиваемой пленки.

Работа выполнена в рамках гранта ФА-Ф2-Ф120 программы фундаментальных исследований ККРНТ РУз.

Литература:

1. Алферов Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепции и применения в физике, электронике и технологии // УФН. 2002. Т.172. № 9. С.1072-1086

2. Гусев А.П. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е, исправленное и дополненное. –М.: Наука-Физматлит, 2007. – 416

3. *Sheng S. Лю.* Semiconductor Physical Electronics. - Second Edition. - Springer, 2006. – 708. - ISBN 978-0387-28893-2.

4. Ефанов А.Н., Кладько В.П. Моделирование дифракции рентгеновских лучей от многослойной структуры с различным градиентом состава на границах слоев.// Металлофизика и новейшие технологии, 2006. Т. 28, № 5. С. 619 – 629.

5. Кютт Р.Н., Щеглов М.П., Давыдов В.Ю., Усиков А.С. Деформация слоев в сверхрешетках AlGaN/GaN по данным рентгенодифракционного анализа.// ФТТ, 2004. Т. 46, № 2. С. 363 – 359.

6. Середин П.В., Глотов А.В., Домашевская Э.П., Арсентьев И.Н., Винокуров Д.А., Станкевич А.Л., Тарасов И.С. Релаксация параметров кристаллической решетки и структурное упорядочение в эпитаксиальных твердых растворах $In_xGa_{1-x}As$ //ФТП, 2010.Т.44, № 8. С. 1140–1146.

7. Саидов А.С., Саидов М.С., Кошчанов Э.А. Жидкостная эпитаксия компенсированных слоев арсенида галлия и твердых растворов на его основе. -Ташкент, «Фан», 1986. – 127 с.

8. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. Приложения. - М.: Металлургия, 1970. – 107 с.

9. Шулпина И.Л., Кютт Р.Н., Ратников В.В., Прохоров И.А., Безбах И.Ж., Щеглов М.П. Методы рентгеновской дифракционной диагностики сильнолегированных монокристаллов полупроводников // ЖТФ, 2010. Т.80, №4. С. 105–114.

10. Краткий справочник физико–химических величин. / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. –232 с.

Андижон давлат университети,
ЎзФА ФТИ,
ЎзФА Ядро физикаси институти
2013 йил 22 январда қабул қилинган