

ВЛАСТИВОСТІ ШАРІВ CdSb, ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОРІДИННОЮ ЕПІТАКСІЄЮ

Методом електрорідинної епітаксії, з використанням ростового контейнера оригінальної конструкції, отримані епітаксійні шари CdSb, леговані In, Te. Досліджено вплив технологічних режимів епітаксії та структурної досконалості монокристалів-підкладок CdSb на морфологію, структуру і властивості нарощених шарів. Методом електроннозондового мікроаналізу досліджена однорідність епітаксійних шарів CdSb. Одержані епітаксійні *p-n*-переходи на основі CdSb та $Cd_xZn_{1-x}Sb$, які є фоточутливими в ближній ІЧ-області.

Ключові слова: електрорідинна епітаксія, антимонід кадмію, морфологія шарів, фоточутлива структура.

Методом электрожидкостной эпитаксии, с использованием ростового контейнера оригинальной конструкции, получены эпитаксиальные слои CdSb, легированного In, Te. Исследовано влияние технологических режимов эпитаксии и структурного совершенства монокристаллов-подложек CdSb на морфологию, структуру и свойства выращенных слоев. Методом электроннозондового микроанализа исследована однородность эпитаксиальных слоев CdSb. Получены эпитаксиальные *p-n*-переходы на основе CdSb и $Cd_xZn_{1-x}Sb$, фоточувствительные в ближней ИК-области.

Ключевые слова: электрожидкостная эпитаксия, антимонид кадмия, морфология слоев, фоточувствительная структура.

Epitaxial layers of CdSb, doped with In and Te, are obtained by electroliquid epitaxy, using the growth container of original design. The effect of epitaxy technological regimes and structural perfection of CdSb single crystals substrates on the morphology, structure and properties of grown layers is studied. Electron probe microanalysis is used to study homogeneity of CdSb epitaxial layers. Epitaxial *p-n*-junction based on CdSb and $Cd_xZn_{1-x}Sb$, photosensitive in near infrared region, are obtained.

Keywords: electro-liquid epitaxy, cadmium antimonide, morphology of layers, photosensitive structure.

Вступ

При одержанні шарів напівпровідників методом рідиннофазної епітаксії (РФЕ) для ініціювання процесу нарощування проводять примусове охолодження розчину напівпровідника в розплаві металу [1,2]. У цьому методі кристалізація і ріст епітаксійного шару до досягнення визначеної товщини відбувається за умови неперервного зниження температури із заданою швидкістю. Якщо заданий температурний інтервал значний, то це призводить до неоднорідності складу епітаксійних шарів (епішарів) та нерівномірного розподілу в них домішок по товщині. Подолати ці труднощі дозволяє застосування ізотермічних варіантів рідинної епітаксії, до яких зокрема відноситься електрорідинна епітаксія (ЕРЕ) [3]. В цьому методі кристалі-

зація шарів ініціюється пропусканням електричного струму через межу підкладки – розплав при постійній температурі епітаксії. Протікання епітаксійного процесу в такий спосіб відбувається за умов одночасної дії термоелектричного ефекту Пельтьє, процесів теплопровідності, дифузії, електроперенесення та результуючої кристалізації. Залежно від обраних матеріалів і технологічного режиму переважаючу роль в механізмі кристалізації епішарів може відігравати теплота Пельтьє, або процеси електроперенесення в розчині-розплаві. На якість одержаних епітаксійних гетероструктур впливає також конкретна конструкція ростового контейнера, який має забезпечувати контакт розчину – розплав з підкладкою і його декантацію, а також пропускання струму через

систему в процесі нарощування шарів. Типовими елементами ростового контейнера для ЕРЕ є корпус, ізолятори та струмопровідні пластини, які обумовлюють рух речовини напівпровідника в зоні розчину – розплаву (електроперенесення) і термоелектричні ефекти на межах цієї зони. Залежно від конкретних речовин епітаксійного процесу і технологічних вимог, різні автори пропонують різноманітні конструкції ростового контейнера для вертикального, або горизонтального варіанту нарощування. В літературі практично відсутні дані про застосування методу ЕРЕ для нарощування епішарів сполук групи A^2B^5 -CdSb та ZnSb, які представляють інтерес з точки зору практичного застосування в електроніці у вигляді кристалів і тонких плівок [4-6].

Тому метою даної роботи було отримання методом електрорідинної епітаксії шарів CdSb і відповідних фоточутливих гетероструктур CdSb-Cd_xZn_{1-x}Sb, та дослідження їхніх властивостей. Для досягнення мети були поставлені задачі сконструювати ростовий контейнер для процесу ЕРЕ, відпрацювати технологічні температурні та струмові режими, вивчити структуру кристалів-підкладок CdSb та морфологію і склад нарощених епішарів, виміряти спектральні характеристики фоточутливості отриманих ФЧ-елементів.

Методика експерименту та результати дослідження

Для епітаксійного нарощування шарів CdSb методом ЕРЕ був сконструйований ростовий контейнер, принципова схема якого наведена на рис. 1. Контейнер виготовлений із спектрально чистого графіту та складається з корпусу 1, в якому знаходиться розчин-розплав 2, причому з двох боків він обмежений кришками 3 з отворами 4 для контакту розчину-розплаву з підкладками 5. До них притискуються струмопровідні електроди 6, які разом із підкладками ізольовані від графітового корпусу прокладками зі слюди 7. Ростовий контейнер поміщувався в робочий об'єм з кварцу, який для потраплення розчину-розплаву на підкладки повер-

тався на 180° навколо горизонтальної осі в середині трубчастої пічки. При оберненому повороті контейнера розчин-розплав стівав з підкладок (декантація). Такий контейнер для ЕРЕ конструкційно більш простий порівняно з використовуваними контейнерами вертикального типу [7] або з класичними системами, в яких пічка нахиляється разом із контейнером [8].

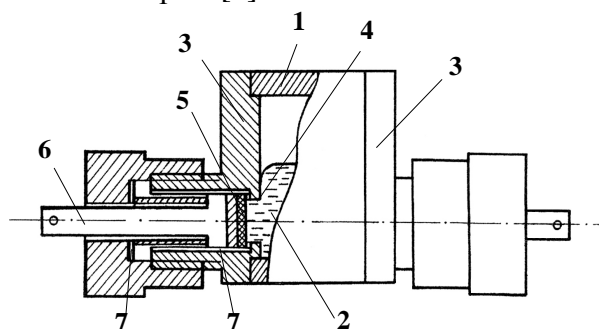


Рис. 1. Схема контейнера для проведення процесу електрорідинної епітаксії.

Найбільш придатним металом – розчинником виявився Ві, нейтральний в CdSb, оскільки він ізовалентний сурмі, має низьку температуру плавлення $T_{Ві}=544,3\text{К}$, мало розчиняється в твердому антимоніді кадмію. Низька розчинність Ві в твердому антимоніді кадмію (значно менше 1 ат.%) забезпечує чистоту шарів. Застосовувався Ві чистоти 99,999%. Як підкладки використовувалися вирізані в головних кристалографічних площинах товщиною 0,5-0,8 мм, діаметром 10 мм оптично поліровані пластини CdSb, вирощеного методом зонної плавки і методом Чохральського. Процес електрорідинної епітаксії проводився в ізотермічних умовах в атмосфері спектрально чистого водню, температура епітаксії складала $T=640\text{К}$. Розчин – розплав легувався домішками *n*-типу In або Te в кількості 0,1 ат% для осадження шарів *n*-CdSb на підкладки *p*-типу CdSb з власною провідністю і концентрацією носіїв $(3-4) \cdot 10^{15}\text{см}^{-3}$ при 77 К. Густина постійного струму, який пропускався через розчин – розплав, змінювалась в межах 0,5-12 А/см². Збільшення густини струму до значень більших ніж 14А/см² спричиняло суттєве погіршення однорідності і морфології шарів, що можна пояснити зростанням впливу тепла

Джоуля-Ленца порівняно з ефектом Пельтье. При густині струму в межах $1-4 \text{ А/см}^2$ розподіл легуючих домішок In, Te по товщині шару був однорідний. Підвищення густини струму $>6 \text{ А/см}^2$ супроводжувалося зростанням концентрації домішки In або Te поблизу поверхні нарощуваного епішару. Регулюючи значення густини струму в межах $1-4 \text{ А/см}^2$ змінювали швидкість кристалізації і концентрацію домішок в епішарі CdSb. В оптимальному режимі електрорідинної епітаксії були отримані однорідні шари CdSb, в яких включення фази розчинника Ві було мінімальним.

На структуру і властивості епітаксійних шарів значною мірою впливає досконалість кристалічної ґратки підкладки з монокристалу CdSb. В якості підкладок застосовувалися монокристали CdSb, одержані методом зонної плавки і методом Чохральського. Дослідження структурної досконалості цих кристалів проводилось за X-променевим методом Берга – Баррета в CuK_α - випромінюванні [9]. Показано, що кристали, отримані методом зонної плавки, мають недосконалість у вигляді сходинок сколу, блоків, локальних ділянок неоднорідних механічних напруг та деформацій, про що свідчить в першу чергу викривлення ліній дублету $K_{\alpha 1}$ та $K_{\alpha 2}$ (рис. 2). Кристали містять також певну кількість включень іншої фази.

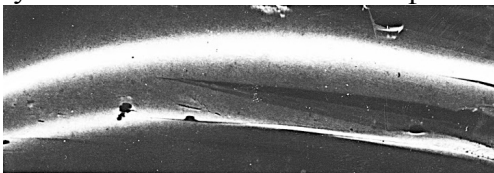


Рис. 2. Топограма монокристалу CdSb, одержаного методом зонної плавки. Дослідження за методом Берга – Баррета, відбивання $(004) \text{ CuK}_\alpha$.

Картина лінійних дефектів в таких кристалах була отримана за методом Ланга [9] і показала наявність сіток дислокацій, в основному зорієнтованих вздовж головних кристаліграфічних напрямків (рис. 3).

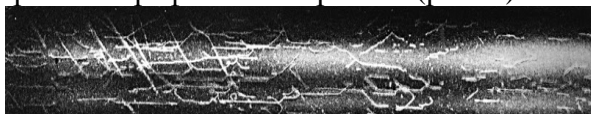


Рис. 3. Сітка дислокацій в кристалі CdSb. За методом Ланга, відбивання (200) , вхідна поверхня (001) .

У той же час методом Чохральського з накладанням електричного струму густиною $0,8-1,0 \text{ А/см}^2$ були отримані досконалі кристали CdSb, на яких при дослідженні методом Берга – Баррета фіксувалися практично неспотворені паралельні дублетні лінії $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$ (рис. 4). Густина дислокацій в таких кристалах не значна ($N_d < 10^2 \text{ см}^{-2}$). Окремі кристали були одержані практично бездислокаційні. Тому для нарощування методом електрорідинної епітаксії оптимальних епітаксійних шарів з високими структурними та електрофізичними властивостями, як підкладки були використані саме вирощені методом Чохральського структурно досконалі монокристали CdSb.

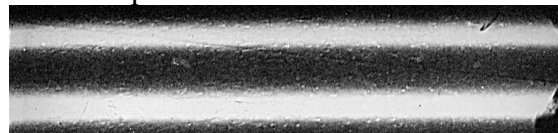


Рис. 4. Топограма монокристалу CdSb, вирощеного методом Чохральського. За методом Берга – Баррета, відбивання $(004) \text{ CuK}_\alpha$.

Отримані електрорідинною епітаксією шари CdSb досліджувалися в растровому електронному мікроскопі РЕМ-100У при прискорюючій напрузі 15 та 30 кВ. В технології класичної рідинної епітаксії, яка здійснюється в неізотермічних умовах при повільному охолодженні розчину-розплаву, складною проблемою є отримання шарів з гладкою мікрогеометрією поверхні. Типовою для епітаксійних шарів з різних напівпровідникових матеріалів є хвилястість морфології поверхні, наявність сходинок, або східчастих терас, що пояснюється розорієнтацією підкладки від грані кристалу з малими індексами, а також морфологічною нестабільністю плоского фронту кристалізації під час нарощування [10]. Східчастий рельєф характеризується довгими уступами і більш короткими виступами при куті розорієнтації підкладки $\varphi = 0,3^\circ - 0,5^\circ$.

Епітаксійні шари CdSb, отримані методом класичної РФЕ з охолодженням системи [11], володіли саме такою східчастою поверхнею (рис. 5а). При застосуванні для нарощування шарів CdSb ізотермічного методу ЕРЕ з густиною струму $2,5 \text{ А/см}^2$ отримана більш

планарна морфологія поверхні (рис.5б), яка ближче до оптимальної, оскільки для виготовлення приладних структур необхідні рівномірні за товщиною епішари.

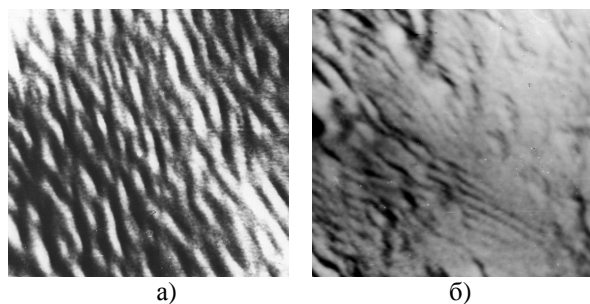


Рис. 5. Морфологія поверхні епітаксійних шарів CdSb: отриманих методом РФЕ (а) і методом ЕРЕ (б).

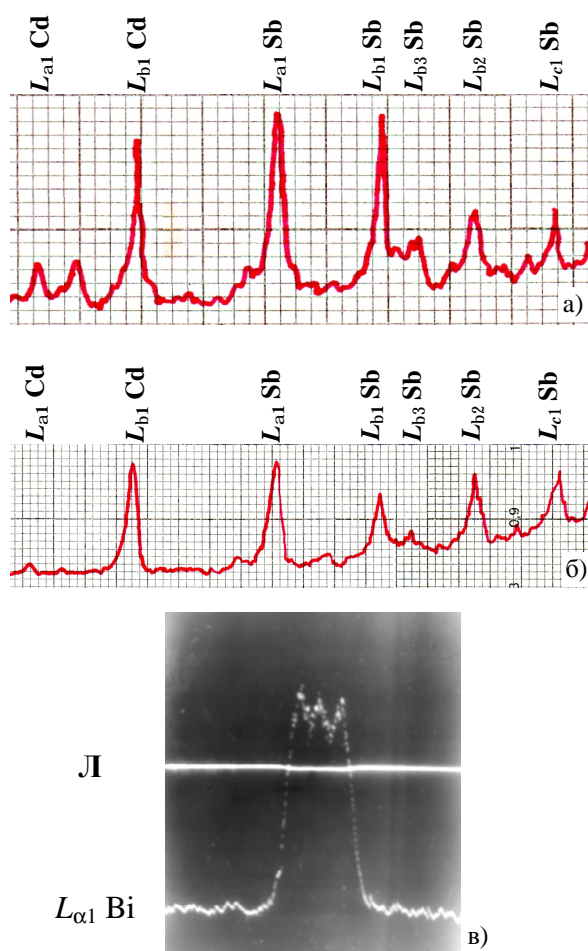


Рис. 6. Спектри, отримані електроннозондовим X-променевим спектральним мікроаналізом: від поверхні монокристалу CdSb (а), від поверхні епішару CdSb (б). Сканування в X-променях $L_{\alpha 1}$ вздовж лінії Л впоперек включення краплі Ві в епітаксійному шарі CdSb (в).

Дослідження хімічного складу шарів CdSb проводилося в РЕМ методом електроннозондового X-променевого спектрального мікроаналізу з використанням кристалів-аналізаторів LiF та PET при струмі зонда $(2-7) \cdot 10^{-9}$ А. При цьому були використані еталони з чистих елементів Cd, Sb та Ві. Показано ідентичність спектрів від монокристалу CdSb і від епітаксійного шару CdSb, отриманого методом ЕРЕ (рис. 6а,б), кількісні співвідношення компонентів в епішарі відповідають стехіометричному складу CdSb. Присутність в складі епішару компоненти Ві, який слугував розчинником в епітаксійному процесі, виявлено не було. Це свідчить на користь застосованої технології ЕРЕ, оскільки присутність преципітатів Ві в середині епішарів може закорочувати *p-n*-перехід. В той же час на поверхні шарів CdSb методом лінійного сканування в променях $L_{\alpha 1}$ Ві були виявлені залишки розчинника Ві у вигляді мікрокрапель, які утворилися в результаті відриву розчину – розплаву при декантації (рис. 6в). Видалення таких мікрокрапель проводилося хімічним травленням в кислоті HCl. Отже, методом ЕРЕ отримані шари CdSb, рівномірні за товщиною, з досить гладкою морфологією поверхні, без залишків розчинника Ві, перспективні для виготовлення на їх основі елементів ІЧ-техніки.

Вивчення електрофізичних властивостей епітаксійних структур на CdSb показало, що вони володіють випрямними властивостями і є фоточутливими в близькій ІЧ-області спектра. Були виміряні вольт-амперні характеристики гомоструктур з легованими домішками *n*-типу In, Те епішарами CdSb (рис. 7), коефіцієнт випрямлення для них складав $(2-6) \cdot 10^3$ при 77 К. Для дослідження фоточутливості отриманих на CdSb *p-n*-переходів використовувався азотний кріостат з вікнами з CaF₂. Вимірювання проводилися за допомогою ІЧ-спектрометра ИКС-21 в режимі генерації фото-е.р.с., із застосуванням селективного мікрровольтметра В6-9, при частоті модуляції випромінювання 230 Гц. Освітлення проводилося з боку епітаксійного

шару. Як показали вимірювання, легування саме домішкою Те значно підсилює фоточутливість епішарів CdSb. Найбільший сигнал фото-ерс від отриманих методом ЕРЕ структур у випадку легування епішару домішкою Те в 5-10 разів перевищував сигнал у випадку легування епішарів домішкою Іп. Це можна пояснити тим, що домішка Те покращує досконалість кристалічної ґратки CdSb, сприяє зниженню густини дислокацій на межі епішар-кристал й тим зменшує вплив процесів рекомбінації. Крутизна спектральної характеристики фоточутливості при легуванні епішару CdSb телуром є більшою (рис. 8, крива 2), ніж у випадку легування індієм (рис. 8, крива 1).

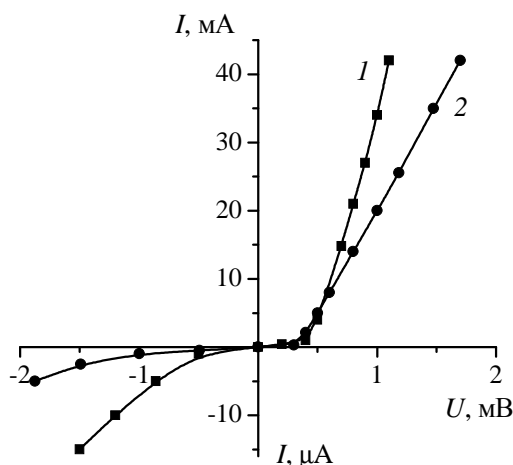


Рис. 7. Вольтамперні характеристики гомоструктур з епішарами CdSb: 1 – легуваними Те; 2 – легуваними Іп.

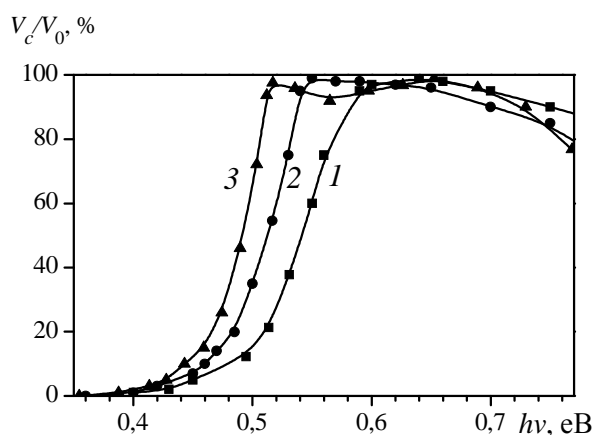


Рис. 8. Спектральна залежність фоточутливості епітаксійних структур: 1 – епішар, легований Іп ($T=93$ K); 2 – епішар, легований Те ($T=97$ K); 3 – гетероструктура n -шар CdSb – p -шар $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ ($T=115$ K).

Для виготовлення гетероструктур методом ЕРЕ використовувалися підкладки з кристалів твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Sb$. Спектральний розподіл фото-ерс для гетероструктури шар n -CdSb на підкладці твердого розчину p - $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ при засвітці з боку підкладки має вигляд кривої з двома максимумами при 1,9 і 2,4 мкм, що є характерним для гетеропереходів і пояснюється процесами генерації носіїв в широкозонному і вузькозонному матеріалах (рис. 8, крива 3). Це зумовлює розширення спектральних характеристик гетеропереходів на основі $Cd_xZn_{1-x}Sb$ порівняно з гомопереходами на CdSb. Важливим є те, що такі гетеропереходи проявляють фоточутливість в області довжин хвиль $\Delta\lambda=1,5-3,0$ мкм не тільки при охолодженні, а включно до кімнатної температури. Застосовуючи підкладки $Cd_xZn_{1-x}Sb$ з різним складом x , можна отримувати гетероструктури з різним положенням максимумів фоточутливості в близькій ІЧ-області.

Висновки

За допомогою методу електрорідинної епітаксії з використанням ростового контейнера оригінальної конструкції отримані епітаксійні шари CdSb, які є перспективними для виготовлення на їх основі фоточутливих елементів ІЧ-техніки. Для покращення структури і властивостей епітаксійних гомопереходів використані структурно досконалі монокристали CdSb, вирощені методом Чохральського. Методом растрової електронної мікроскопії та мікроаналізу встановлено, що епітаксійні шари CdSb, отримані електрорідинною епітаксією, мають досить гладку морфологію поверхні, однорідні та рівномірні за товщиною. Одержані епітаксійні p - n -переходи на основі CdSb і $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ є фоточутливими в області довжин хвиль $\Delta\lambda=1,5-3,0$ мкм, причому при легуванні епішарів домішкою Те досягаються кращі параметри фоточутливості.

Автори висловлюють подяку професору Раранському М.Д. за представлені дані X-променевої топографії й обговорення результатів досліджень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. – 175 с.
2. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури. Львів:Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2009. – 580 с.
3. Геворкян В.А., Голубев Л.В., Петросян С.Г., Шик А.Я., Шмарцев Ю.В. Электрожидкостная эпитаксия // ЖТФ. – 1977. – 47 (6). – С.1306-1318.
4. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V., Manyk O.N., Manyk T.O., Marenkin S.F. CdSb, ZnSb, and Cd_{1-x}Zn_xSb low-symmetry crystals: Chemical bonding and technological aspects // Inorganic Materials. – 2010. – 46 (6). – P.574-580.
5. Kashiwaba Y., Abe H., Ikeda T., Horie H., Nakamura M., Shoubuzawa Y. Selective migration of Cd in amorphous Cd-Sb films // Jpn.J.Appl.Phys. – 1996. – 35 (7). – P.3825-3829.
6. Обедзинський Ю.К., Грицюк Б.М., Стребжежев В.В., Стребжежев В.М., Юрійчук І.М. Фоточутливі гетероструктури і фільтри інфрачервоного діапазону на монокристалах CdSb, In₄Se₃ // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – 6/12 (60). – С.44-46.
7. Демин В.Н., Румянцев Ю.М., Кузнецов Ф.А., Буджан Я.М. Кристаллизация арсенида галлия из раствора в расплаве под действием электрического тока / Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. – Новосибирск: Наука, 1981. – С.67-73.
8. Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. – М.:Сов.радио, 1975. – 328 с.
9. Раранський М.Д., Балазюк В.Н., Ковалюк З.Д. Пружні властивості та динаміка кристалічної ґратки деяких напівпровідникових монокристалів. Чернівці:Золоті литаври, 2012. – 200 с.
10. Нишинага Т., Пак К., Уишяма С. Применение теории морфологической стабильности к изучению волнистости слоев, полученных жидкофазной эпитаксией // Закономерности роста кристаллов и пленок из расплава и раствора в расплаве. – Новосибирск: Наука, 1977. – С.327-346.
11. Гертович Г.С., Грицюк Б.Н., Стребжежев В.Н., Товстюк К.Д. Свойства р-п-переходов в CdSb, полученных методом жидкостной эпитаксии // УФЖ. – 1982. – 27, (10). – С.1583-1584.