Получение, морфология и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных пленок $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ на основе GaAs

С.З. Зайнабидинов, А.Й. Бобоев*, Д.П. Абдурахимов

Андижанский государственный университет, Университетская 129, 170100, Андижан, Узбекистан

Получена 14.10.2021

* Corresponding author: e-mail aboboevscp@gmail.com, Phone: +998 90 122 20 50

Изучены структурные свойства тонкопленочных твердых растворов $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$, выращенных методом жидкофазной эпитаксии на подложках монокристаллов GaAs. Полученные эпитаксиальные слои имели толщину 10 мкм, *p*-тип проводимости, удельное сопротивление 0.17 Ом·см. Морфологические исследования с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что наблюдаемые на поверхности эпитаксиальных слоев $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ наноконусы обусловлены присутствием в них атомов Ge. Спектры фоточуствительности этих твердых растворов имеют своеобразные флуктуации, обусловленные образованием в них различных комплексов заряженных ионов атомов составляющих компонентов. Анализ спектров фоточувствительности гетероструктур *n*-GaAs-*p*-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ с помощью программы Wolfram Mathematics 7 показал, что спектр состоит из трех пиков, обусловленных соединениями As-Ge, Ge-Ge и Ga-Ge.

Ключевые слова: жидкофазная эпитаксия, рентгенограмма, подложка, пленка, сфалерит, наноконус, фоточуствительность.

The structural properties of thin-film solid solutions $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ grown by liquid-phase epitaxy on GaAs single crystal substrates are studied. The resulting epitaxial layers had a thickness of 10 μm, a resistivity of 0.17 Ohm·cm, and *p*-type conductivity. Morphological studies using atomic force microscopy (AFM) showed that the nanocones observed on the surface of $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ epitaxial layers are due to the presence of Ge atoms in them. The photosensitivity spectra of these solid solutions have peculiar fluctuations due to the formation in them of various complexes of charged ions of atoms that make up the components. Analysis of the photosensitivity spectra of *n*-GaAs-*p*-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ heterostructures using the Wolfram Mathematics 7 software showed that its spectrum consists of three peaks due to As-Ge, Ge-Ge and Ga-Ge.

Keywords: liquid-phase epitaxy, X-ray diffraction pattern, substrate, film, sphalerite, nanocone, photosensitivity.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v23i4.288

I. Введение

Известно, что на поверхности тонких эпитаксиальных слоев, полученных методом жидкофазной эпитаксии, образуются различные наноразмерные объекты типа квантовых ям (КЯ), квантовых точек (КТ), нанообъединений примесных атомов и другие, обусловленные возникновением периодических упорядоченных структур в результате образования смачивающего слоя на поверхности и в объеме эпитаксиальных пленок полупроводниковых гетероструктур [1]. Основными факторами для формирования таких нанообъектов являются различия в величинах постоянных кристаллических решеток нанообразований и матрицы. Спонтанное упорядочение наноструктур

позволяет образовать включения узкозонных полупроводников в широкозонной матрице, и тем самым создавать локализующий потенциал для носителей тока. Периодические структуры таких включений могут создавать массивы КТ, КЯ и квантовых проволок или сверхрешеток. Авторы работы [2], исходя из энергии ковалентной связи атомов материалов нановключений и матрицы, предлагают разделить эти нанобъекты на «квантовые точки» и «квантовые ямы» следующим образом: когда ширина запрещенной зоны нановключений (E_g, A) больше, чем ширины запрещенной зоны базового полупроводника (E_g, B), (E_g, A)>(E_g, B), то образуется квантовая точка, и наоборот, когда (E_g, A)<(E_g, B), квантовая яма. Однако природа таких образований, их энергии взаимодействия, а также влияние их составляющих на структурные и фотоэлектрические свойства матрицы в зависимости от формата, состава и типа примесных атомов остаются не исследованными.

Отсюда следует, создание новых многослойных гетероструктур с нанообъектами, исследования морфологических структурных особенностей таких образований и механизмов примесного фотовольтаического эффекта и механизмов выброса-транспорта-разделения носителей заряда в структурах с КТ и КЯ являются весьма актуальными.

II. Образцы и методика эксперимента

Эпитаксиальные пленки были получены на GaAs подложке с удельным сопротивлением 250 Ом·см и толщиной 350 мкм *n*-типа проводимости методом жидкофазной эпитаксии из раствора-расплава (Sn-Ge-GaAs) в атмосфере очищенного палладием водорода. Начальная температура кристаллизации эпитаксиального слоя составляла 700^{o}C, скорость охлаждения раствора-расплава 1^{o}C/мин. Выращенные слои имели толщину 10 мкм, удельное сопротивление 0.17 Ом·см, *p*-тип проводимости.

Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) производили лазерным излучением ($\lambda_л$=325 нм) со стороны эпитаксиального слоя при температуре жидкого гелия 4.12 К, сигнал регистрировался на установке СДЛ-2. Спектральная зависимость фоточувствительности гетероструктур *n*-GaAs-*p*-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ была измерена оптическим спектрометром, оснащенным зеркальным монохроматором фирмы CARLZEISJENA с кварцевой оптикой, что давало возможность исследовать образцы в диапазоне энергии фотонов от 1 до 3 эВ.

Исследования поверхности проводили с использованием промышленного атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver-NEXT, позволяющего измерять рельеф поверхности, распределение потенциала по поверхности.

III. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показано трехмерное АСМ изображение эпитаксиальной пленки $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$.

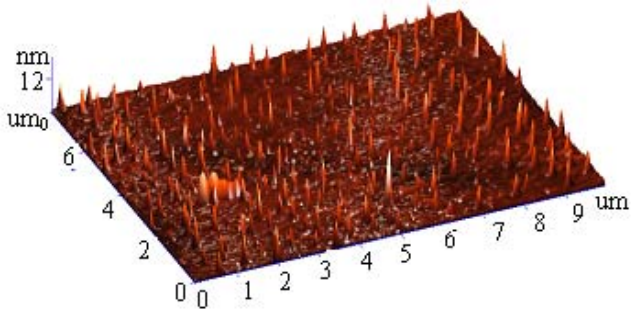


Рисунок 1. АСМ изображение эпитаксиального слоя твердого раствора $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$.

Видно, что на поверхности пленок образуются отдельные нанообъекты различного размера. В работе [3] показано, что физические свойства эпитаксиальных слоев сильно зависят от формы и плотности (телесного угла) наноконуса: если угол составляет около 1.047 rad., то наноконус представляет систему квантовых точек 0D; если угол стремится к 3.14 rad., тогда наноконус вырождается в квантовую яму 2D; если угол стремится к 0 rad., наноконус вырождается в систему проволок 1D. В нашем случае телесный угол наноконуса стремится к 3.14 rad., т.е. наноконус является квантовой ямой. Анализ показал, что диаметр основания наноконусов варьирует в интервале от 70 до 90 нм, а высота от 3 до 12 нм. При эпитаксиальном выращивании различных полупроводниковых материалов, энергия деформации, вызванная несоответствием параметров кристаллической решетки контактирующих материалов, является основным факторам для формирования самоорганизующихся трехмерных наноконусов [4]. Поскольку величины постоянных решеток для систем GaAs/Ge (0.323%) почти одинаковы, то возможно формирование наноконусов Ge на поверхности пленок GaAs.

В работе [5] нами было показано, что эпитаксиальные пленки $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x(ZnSe)_y$ выращен-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

ные на GaAs подложке имели совершенную монокристаллическую структуру с ориентацией (100). В пленке присутствовали когерентно расположенные нанокристаллиты Ge с параметрами решетки a_{Ge} = 5.67 Å и размерами 44 нм по направлению (100). Заметим, что параметр решетки нанокристаллитов Ge в эпитаксиальной пленке на ~0.22% больше, чем его табличное значение, что, возможно, обусловлено деформацией кристаллической решетки эпитаксиальной пленки. Размеры наноконусов, полученные исследованиями АСМ на поверхности пленки и наноконусов, рентгеновской дифракцией в эпитаксиальной пленке, имели близкие значения. На основе этих данных, а также результатов структурных анализов исследованных пленок можно сделать вывод, что наблюдаемые наноконусы на поверхности эпитаксиальных слоев обусловлены нанокристаллитами Ge.

Для определения роли компонентов твердых растворов в наблюдаемых процессах нами исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) при температуре 4.12 К и спектральные зависимости фоточувствительности изготовленных гетероструктур. На рис. 2 приведен спектр ФЛ поверхности эпитаксиального слоя $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$.

Как видно из рис. 2, спектр ФЛ твердого раствора $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ имеет широкую полосу, охватывающую практически весь инфракрасный диапазон спектра излучения с максимумом пика при λ_{max}=852 нм. Этот пик соответствует ширине запрещенной зоны GaAs, равной 1.45 эВ. В спектрах твердых растворов наблюдается ещё один пик с максимумом при 946 нм, который, возможно, связан с излучательным центром атомов германия в запрещенной зоне GaAs.

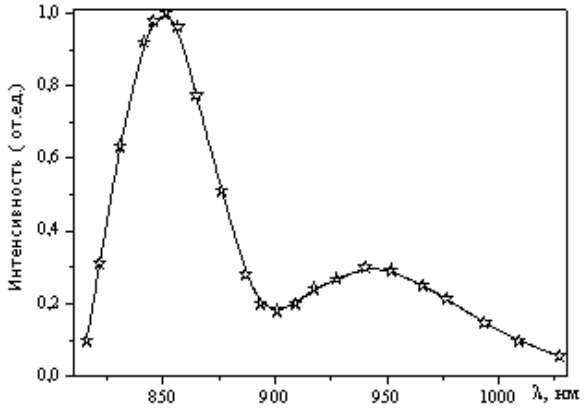


Рисунок 2. Фотолюминесценция *n*-GaAs-*p*-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ гетероструктур при гелиевой температуре.

На рис. 3 представлена спектральная зависимость фоточувствительности $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ гетероструктур, откуда видно, что фоточувствительность исследованных гетероструктур охватывает диапазон энергий фотонов от 1.13 до 1.73 эВ. Фоточувствительность исследованной структуры начинается при энергиях фотонов 1.13 эВ и максимум спектральный фоточувствительности наблюдается при 1.34 эВ (~ 924 нм), что меньше, чем 1.42 эВ (872 нм) запрещенной зоны GaAs. Здесь не резкий спад спектральной чувствительности, возможно, обусловлен толщиной слоя твердых растворов $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$, эффективно поглощающего низкоэнергетические кванты.

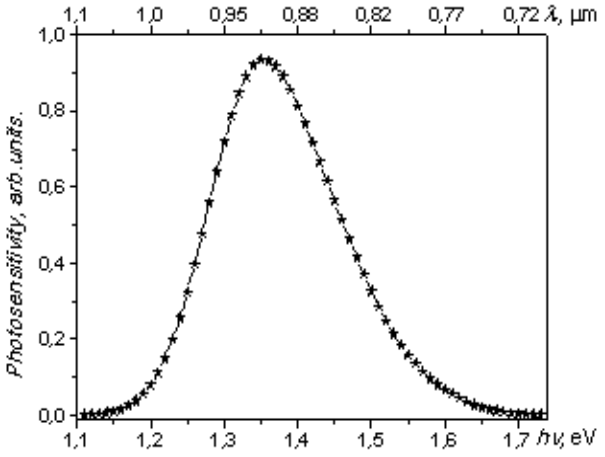


Рисунок 3. Спектральная фоточувствительность *n*-GaAs-*p*-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ гетероструктур [6].

С целью более глубокого изучения механизмов поглощения энергии фоточувствительность гетероструктуры оценивали по программе Wolfram Mathematics 7 в гауссовском приближении и результаты разложили на гауссовы линии. Исходные значения энергий E_i отдельных фотопиков задавались с учетом максимумов поглощения на экспериментальной кривой. В результате оказалось, что проанализированный спектр можно описать совокупностью трех гауссовых линий со значениями E_i, отвечающими оптимальному совпадению экспериментальной и суммарной аппроксимирующей гауссовых кривых. При этом разброс значений E_i фотопиков по сравнению с табличными не превышает 0.03 эВ. Все три фотопика, соответствующие гауссовым кривым, наблюдали в интервале энергий фотонов: $E_{ph,1}$ – (1.1÷1.61) эВ, $E_{ph,2}$ – (1.16÷1.65) эВ, $E_{ph,3}$ – (1.35÷1.7) эВ соответственно (рис. 4).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

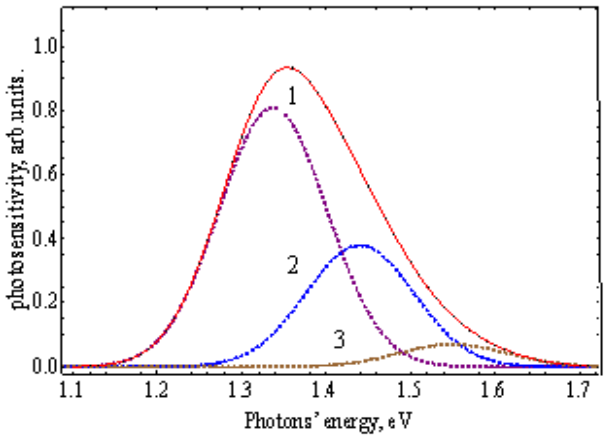


Рисунок. 4. Гауссово приближение спектральной фоточувствительности *n*-GaAs-*p*-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ гетероструктур. Сплошная кривая – сумма расчетного гауссова спектра; пунктирные кривые – гауссовы компоненты расчетного спектра [6].

На рис. 4 приведен спектр первого гауссовского компонента (кривая 1), который начинается с энергии фотонов 1.1 эВ и, возможно, обусловлен узкозонным компонентом атомов германия, размешенных в узлах галлия, образуя ковалентную связь с атомами арсенида, и образует мелкий энергетический уровень донорного характера [7]. Поскольку компоненты Ge_2 замещают атомы Ga и As в тетраэдрической решетке GaAs [8], связи Ga-As ослабляются под влиянием окружающих их атомов Ge. Поскольку энергия связи атомов Ge-Ge, когда они находятся в тетраэдрической решетке германия, определяется шириной запрещенной зоны Ge (E_{Ge}=0.67 эВ), и она меньше, чем ширина запрещенной зоны GaAs (E_{GaAs}=1.42 эВ), то энергия ионизация связи Ge-Ge увеличивается, когда она находится в окружении GaAs. Кроме того, спектр этого компонента резко возрастает, начиная с энергии фотонов 1.2 эВ, что свидетельствует об образовании комплексов между рекомбинационными центрами, которые, как сказано выше, являются атомами с мелкими донорными уровнями, собственный атом нанокристаллов германия в слое GaAs имеют акцепторную природу [9]. Это означает, что парные атомы Ge_2 частично замещают некоторые молекулы арсенида галлия в дефектоспособных областях арсенид-галлиевой решетки и в этих местах самообразуются нанокристаллиты [10]. Поэтому максимум первого гауссовского компонента наблюдается при энергии фотонов 1.34 эВ, который обусловлен шириной запрещенной зоны твердого раствора $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ [11].

Анализ на основе представлении авторов [10] показывает, что в арсенид-галлиевых монокристаллах нанокристаллы Ge имеют собственный энергетический уровень с акцепторным характером.

Максимум второго гауссовского компонента (рис. 4, кривая 2) наблюдается при 1.44 эВ, и этот пик также соответствует рекомбинации зарядов из зоны проводимости на акцепторные состояния в *p*-GaAs, что подтверждают результаты фотолюминесценции кристаллов *p*-GaAs при энергии фотонов 1.35–1.65 эВ [11].

Максимум третьего гауссовского компонента (рис. 4, кривая 3) наблюдается при 1.55 эВ, что, возможно, обусловлено изовалентными нанокристаллитами Ge в слое GaAs. В работе [11] показано, что спектр внешней квантовой чувствительности фотоэлемента на основе гетероструктуры *p*-GaAs/*p*-Ge/*n*-Ge охватывает диапазон излучений от 600 до 1800 мкм. В наших экспериментах также наблюдался такой фотоотклик, который накладывается на область спектра энергии от 1.25 до 1.72 эВ.

В целях объяснения экспериментальных данных и гауссовских приближениий по спектральной зависимости фоточувствительности гетероструктуры *p*-(GaAs)-*n*-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ нами была исследована роль отдельных компонентов исследуемого твердого раствора в этих процессах.

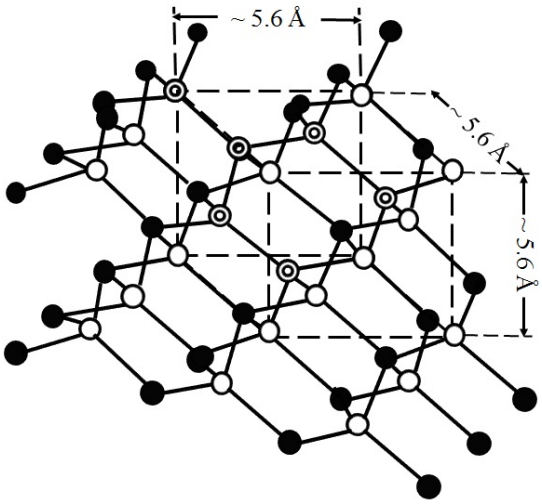


Рисунок 5. Пространственная конфигурация тетраэдрических связей молекул непрерывных твердых растворов $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$: o – As, ● – Ga, – Ge [6].

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

На рис. 5 представлена пространственная конфигурация тетраэдрических связей в пределах нанокластеров, образуемых примесями Ge и GaAs в кристаллах GaAs. Как видно, нанокластеры в твердом растворе $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ охватывают три As-Ge, одну Ge-Ge и три Ga-Ge связей, 8 атомов Ga, Ge и As. Так как элементарная ячейка материалов с алмазоподобной структурой состоит из 8 атомов, линейный размер нанокластера 5.6, 5.6, 5.6 Å почти равняется параметру решетки GaAs. Это позволяет предположить, что базовая решетка исследуемого твердого раствора состоит из двойного GaAs и Ge, то есть $GaAs_{1-x}Ge_x$. Кроме того, поскольку атомы Ge в решетке GaAs распределены равномерно, а другие атомы распределены неравномерно, в дефектоспособных областях решетки матрицы эти атомы примеси самообразуются в нанокристаллы Ge.

IV. Заключение

Таким образом, выращенные методом жидкофазной эпитаксии пленки $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ являются монокристаллическими, с кристаллографической ориентацией (100). Наличие атомов Ge в тетраэдирической решетке GaAs приводит к тому, что в его спектре фоточувствительности наблюдается пик, который принадлежит нанокристаллам Ge, объединенным с молекулами GaAs. Морфологические исследования показали, что наблюдаемые наноконусы на поверхности эпитаксиальных слоев $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ обусловлены примесными атомами Ge; результаты анализа спектров фоточувствительности n-GaAs-p-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ гетероструктур с помощью программы Wolfram Mathematics 7 показали, что в спектре общей гауссовской линии имеется крайняя длинноволновая область с энергией фотонов 1.1 эВ и три компонента, которые соответствуют соединениям As-Ge, Ge-Ge и Ga-Ge, и подтверждают образование соответствующих энергетических уровней, связанных с такими соединениями в запрещенной и валентной зонах арсенида галлия.

Благодарности. Авторы благодарны д.ф.-м.н. проф. А.С. Саидову за обсуждение результатов по спектральной фоточувствительности гетероструктур.

Работа выполнена по гранту № Ф2-68 Комитета по координации и развития науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Метаданные

Receipt, morphology, and photoelectrical properties of epitaxial films of $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ on GaAs substrates

S.Z. Zaynabidinov, A.Yu. Boboev, D.P. Abdurakhimov

Andijan State University, University Street 129, 170100, Andijan city, Uzbekistan

The structural properties of thin-film solid solutions $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ grown by liquid-phase epitaxy on GaAs single crystal substrates are studied. The resulting epitaxial layers had a thickness of 10 μm, a resistivity of 0.17 Ohm·cm, and p-type conductivity. Morphological studies using atomic force microscopy (AFM) showed that the nanocones observed on the surface of $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ epitaxial layers are due to the presence of Ge atoms in them. The photosensitivity spectra of these solid solutions have peculiar fluctuations due to the formation in them of various complexes of charged ions of atoms that make up the components. Analysis of the photosensitivity spectra of n-GaAs-p-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ heterostructures using the Wolfram Mathematics 7 software showed that its spectrum consists of three peaks due to As-Ge, Ge-Ge and Ga-Ge.

Keywords: liquid-phase epitaxy, X-ray diffraction pattern, substrate, film, sphalerite, nanocone, photosensitivity.

Литература (References)

[1] K.D. Moiseev, Ja.A. Parkhomenko, E.V. Gushina, A.V. Ankudinov, M.P. Mikhaylova, N.A. Bert, Ju.P. Jakovlev. Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov **43**, No.8, 1142 (2009).
[2] A.S. Saidov, Sh.N. Usmonov, K.A. Amonov, M.S. Saidov, B.R. Kutlimuratov. Appl. Sol. Energy **53**, No.4, 287 (2017).
[3] S.Z. Zaynabidinov et al. Semiconductors **50**, No.1, 59 (2016).
[4] Artur Medvid, Pavel Onufriev, Renata Jarimaviciute-Gudaitiene, Edvins Dauksta and Igoris Prosycevas. Nanoscale Research Letters No.8, 264 (2013).
[5] S.Z. Zaynabidinov et al. Semiconductors **50**, No.1, 59 (2016).
[6] A.Y. Boboev et al. Nauchny vestnik NamGU No.1, 58 (2020).
[7] S.S. Khludkov. Vestnik Tomskogo Gosudarstvenogo Universiteta No.285, 84 (2005).
[8] M.S. Saidov. Applied Solar Energy **43**, No.1, 45 (2007).
[9] K.S. Zhuravlev, S.I. Chikichev, R. Shtaske, N.A. Jakusheva, Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov **24**, No.9, 1645 (1990.
[10] V.Ya. Aleshkin, A.A. Dubinov, K.E. Kudryavtsev, V.V. Rumyantsev, A.A. Tonkikh, N.D. Zakharov, and B.N. Zvonkov. Journal of Applied Physics **115**, No.4, 43512 (2014).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

[11] V.P. Khvostikov, L.S. Lunin, V.I. Ratushnyi, E.V. Oliva, M.E. Shvartc, O.A. Khvostikova. Pis'ma v ZhTF **29**, No.14, 46 (2003).

GaAs асосидаги $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ эпитаксиал пленкаларнинг олиниши, морфологияси ва фотоэлектрик хоссалари

С.З. Зайнабидинов, А.Й. Бобоев, Д.П. Абдурахимов

Андижон давлат университети, Университет кўчаси 129, 170100, Андижан, Ўзбекистон

GaAs монокристалл тагликларига суюқ фазали эпитакасия усули билан ўстирилган юпқа пардали $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ қаттиқ қоришмаларининг тузилмавий хосалари ўрганилди. Олинган эпитаксиал қатламлар қалинлиги 10 мкм ни ташкил этиб, 0.17 Ом·см солиштирма қаршиликка ҳамда *p*-тур ўтказувчанликка эга. Атом кучи микроскопи ёрдамида ўтказилган морфологик тадқиқотлар $GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ эпитаксиал қатлам сиртида Ge атомлари йиғилиб наноконусларни шаклланти-риши аниқланди. Бундай қаттиқ қоришмаларнинг спектрал фотосезгирлиги, уларда таркибий қисмларни ташкил этувчи атомларнинг зарядланган ионларининг турли комплекслари пайдо бўлиши туфайли ўзига хос флуктацияга эга. *n*-GaAs-*p*-$(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ гетеротузилмасининг спектрал фотосезгирлиги Wolfram Mathematics 7 дастури ёрдамида таҳлил қилинганида, унинг спектри As-Ge, Ge-Ge ва Ga-Ge бирикмалари туфайли учта чўққидан иборат эканлиги кўрсатилди.

Калит сўзлар: тагликларига суюқ фазали эпитаксия, рентгенограмма, таглик, пленка, сфалерит, наноконус, фотосезгирлик.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.