

В. Ф. КОВАЛЕНКО

(Светловодск Кировоградской обл.)

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Полупроводники с переменным составом вдоль одного или двух направлений (так называемые варизонные полупроводники) находят все большее применение при изготовлении различных приборов, например, селективных [1, 2] и широкополосных [3—5] фотоприемников, спектрометрических элементов [6], антистоксовских преобразователей излучения [7], датчиков давления [8], лазеров [9, 10] и других устройств. Наличие в таких полупроводниках внутреннего квазиэлектрического поля $E = \frac{1}{e} \frac{\partial E_g}{\partial z} = \frac{1}{e} \nabla E_g$, обусловленного градиентом ширины запрещенной зоны в направлении z , приводит к затягиванию неосновных носителей в объем кристалла на глубину, превышающую диффузионную длину, и, как и ожидалось, к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации. Это позволяет надеяться на улучшение параметров изготавливаемых на основе варизонных полупроводников приборов по сравнению с характеристиками таких же приборов, изготавливаемых на основе гомозонных полупроводников.

В этой связи одной из важных проблем в области изучения и использования варизонных полупроводников и приборов на их основе становится разработка методов определения параметров и контроля качества этих материалов.

Исходя из характерных особенностей свойств и специфики применения полупроводников переменного состава к основным параметрам следует отнести следующие: состав, ширину запрещенной зоны в том или ином участке полупроводника, а также закон их изменения по координате, толщину слоя, диффузионно-дрейфовую и диффузионную длины, скорость поверхностной рекомбинации, электрические характеристики.

В работе рассматриваются методы определения основных параметров варизонных полупроводников, применяемые на заводе чистых металлов. Основное внимание уделяется разработанным в последнее время люминесцентным методам, позволяющим во многих случаях определить большинство из названных выше параметров и являющимся более простыми по сравнению с другими.

Определение состава, ширины запрещенной зоны, толщины. Наиболее распространенный метод определения состава материала — рентгеновский микроанализ, заключающийся в измерении интенсивности рентгеновского излучения анализируемого элемента, возбуждаемого электронным зондом, и в сопоставлении ее с интенсивностью эталона [11, 12]. При исследовании поверхности полупроводника этот метод является неразрушающим. В слоях переменного состава толщиной $d \leq 4-5$ мкм также возможно измерение распределения состава по толщине и определение толщины слоя без разрушения путем возбуждения различных участков кристалла с помощью изменения ускоряющим напряжением глубины проникновения электронного зонда [13]. Для измерения распределения состава по толщине в слоях $d \geq 5$ мкм проводится сканирование электронным зондом скола структуры. Одновременно с анализом состава в таких слоях возможна оценка их толщины по рентгеновскому излучению либо по наведенному току при наличии контактов на гетеро-структуре.

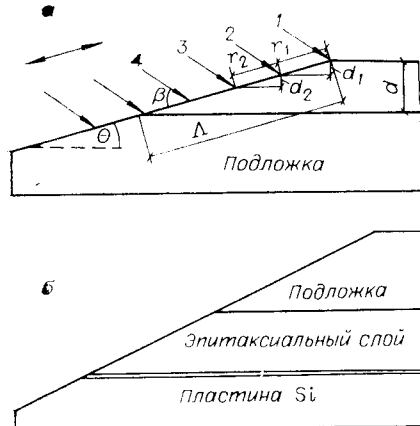


Рис. 1. Схематическое изображение «нормального» (а) и «обратного» (б) косых шлифов эпитаксиального слоя.

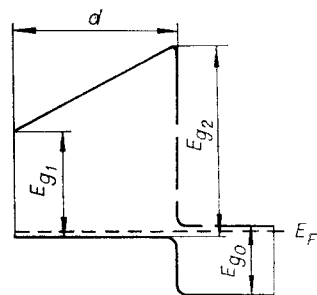


Рис. 2. Зонная диаграмма гетероструктуры.

Не останавливаясь подробно на достоинствах электронно-зондового анализа, необходимо все же отметить его высокую локальность и точность.

К основным недостаткам метода следует, по-видимому, отнести то, что он требует сложного и дорогостоящего оборудования.

Наиболее удобный метод определения ширины запрещенной зоны и изменения этого параметра по координате в полупроводниках переменного состава с прямой структурой зон — фотолюминесцентный метод, заключающийся в измерении спектрального распределения фотолюминесценции (ФЛ). Значение ширины запрещенной зоны определяется непосредственно по положению максимума краевого излучения, обусловленного при 300 К межзонными переходами [14]. Для повышения точности метода ФЛ полупроводник возбуждают светом из области собственного поглощения со стороны минимальной ширины запрещенной зоны.

Увеличения локальности определения ширины запрещенной зоны на поверхности слоя или распределения ее по координате добиваются путем фокусировки возбуждающего излучения в зонде диаметром от нескольких единиц до нескольких десятков микрон и изготовлением косых шлифов эпитаксиальных слоев полупроводников. Схематическое изображение «нормального» косого шлифа эпитаксиальной структуры с варизонным слоем показано на рис. 1, а. Стрелки 1, 2, 3... обозначают положение светового зонда на поверхности косого шлифа при перемещении образца в направлении, указанном стрелкой сверху. В этих точках измеряют спектр ФЛ слоя. Зная толщину слоя d , угол наклона плоскости косого шлифа θ и интервалы r_i , легко построить распределение E_g по толщине слоя.

Измерение спектров ФЛ при низких температурах ($T < 77$ К) позволяет также определить ширину запрещенной зоны полупроводников с «непрямой» структурой зон [15—17]. В этом случае необходимо учитывать энергию ионизации механизма рекомбинации, так как в таких полупроводниках краевое излучение обусловлено не межзонными переходами, а другими механизмами (аннигиляция экситонов, межпримесная рекомбинация).

Следует заметить, что одновременно с измерением распределения E_g таким способом можно найти толщину варизонных слоев. По резкому изменению спектрального состава и интенсивности ФЛ на гетерогранице определяют длину косого шлифа (см. рис. 1). Зная угол наклона плоскости косого шлифа, легко получить толщину слоя. Этот способ дает возможность выявить наличие и протяженность переходных областей по обе стороны гетерограницы [18].

Погрешность определения таким способом E_g и толщины обусловлена градиентом состава по толщине слоя, эффективной диффузионной

длиной несомненных носителей $L_{\text{эф}}^-$ в тормозном квазиэлектрическом поле $E = \frac{1}{e} \frac{\partial E_g}{\partial z}$, диаметром светового зонда \varnothing , погрешностью спектрального прибора, величиной коэффициента поглощения возбуждающего света α , углами наклона плоскости косо шлифа Θ и падения светового зонда на поверхность шлифа β (см. рис. 1). Так, для твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с $\nabla E_g \approx 0,02$ эВ/мкм, $\alpha \approx 1 \cdot 10^4$ см $^{-1}$, $L_{\text{эф}}^- = 1-2$ мкм, $\Theta = 10^\circ$, $\beta = 45^\circ$, $\varnothing = 30$ мкм погрешность метода составляет 3-10% (отн.) для различных составов. Учет самопоглощения рекомбинационного излучения уменьшает ошибку измерения на 1-3%.

Надо еще отметить, что этим способом, кроме ширины запрещенной зоны и толщины слоя, можно определять состав в том или ином участке слоя, используя известную зависимость ширины запрещенной зоны от состава [15, 17].

К недостаткам метода следует отнести то, что он разрушающий и сравнительно трудоемкий.

Имеется возможность неразрушающего определения экстремальных значений ширины запрещенной зоны и толщины тонких варизонных слоев в структурах, зонная диаграмма которых представлена на рис. 2. E_{g_1} и E_{g_2} в таких слоях можно получить из измерения зависимости эффективности излучательной рекомбинации узкозонной подложки от энергии возбуждающих фотонов.

При освещении поверхности варизонного слоя монохроматическим светом с энергией фотонов $h\nu_b$ в интервале $E_{g_0} \leq h\nu_b \leq E_{g_1}$ (E_{g_0} — ширина запрещенной зоны подложки) интегральная интенсивность излучения подложки I_B не зависит от энергии возбуждающих фотонов при условии постоянства падающего светового потока при различных $h\nu_b$ *. Когда $h\nu_b \geq E_{g_1}$, интенсивность излучения подложки с ростом $h\nu_b$ будет уменьшаться, так как возбуждающий свет начинает поглощаться варизонным слоем, причем начало уменьшения I_B имеет место при $h\nu_b' = E_{g_1}$. Согласно работе [19] для варизонного полупроводника, в котором собственное поглощение света определяется разрешенными прямыми переходами

$$\alpha(h\nu_b, z) \sim [h\nu_b - E_g(z)]^{1/2}, \quad (1)$$

поглощение вблизи края растет по закону

$$\alpha(\overline{h\nu_b}) \sim (h\nu_b - E_{g_1})^{3/2}, \quad (2)$$

где $\alpha(h\nu_b, z)$ и $\alpha(\overline{h\nu_b})$ — локальный и эффективный коэффициенты поглощения. Поэтому при больших ∇E_g и малых d значительная часть возбуждающего излучения достигает подложки и вызывает ее люминесценцию. При этом в спектре ФЛ гетероструктуры присутствует также излучение, обусловленное рекомбинацией носителей в приповерхностной области эпитаксиального слоя. Часть этого излучения интенсивностью $I_A(d)$ достигает гетерограницы и также дает определенный вклад в возбуждение ФЛ подложки. Однако при больших ∇E_g интенсивность излучения варизонного слоя незначительна, поскольку генерируемые в нем неравновесные носители прижимаются тормозным полем $E = \frac{1}{e} \frac{\partial E_g}{\partial z}$ к поверхности, где существенная их доля рекомбинирует безызлучательно. Поэтому для тонких слоев $J(d)/I_A(d) \gg 1$, где $J(d) = f(h\nu_b)$ — интенсивность «первичного» возбуждающего света на гетерогранице. Изменение I_B с увеличением $h\nu_b$ определяется в основном изменением $J(d)$.

* E_{g_1} и E_{g_2} можно также определять при измерении зависимости эффективности отдельной полосы излучения подложки от энергии возбуждающих фотонов.

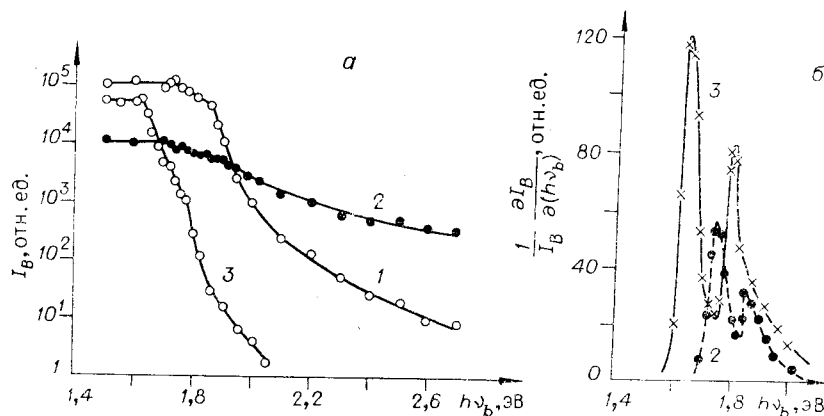


Рис. 3. Зависимости $I_B(h\nu_b)$ (а) и $\frac{1}{I_B} \frac{\partial I_B}{\partial (h\nu_b)} = f(h\nu_b)$ (б) для различных гетероструктур $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - n\text{-GaAs}$: ∇E_g , эВ/см; 1 — 400, 2 — $2 \cdot 10^3$, 3 — 326; d , мкм; 1 — 3, 2 — 1, 3 — 4,6.

При $h\nu_b \geq E_{g_2}$ эффективный коэффициент поглощения приближается к обычной для разрешенных переходов в гомозонных полупроводниках корневой зависимости (1). Кривая $I_B(h\nu_b)$ при $h\nu_{b_2} = E_{g_2}$ имеет излом, связанный с возрастанием поглощения возбуждающего света варизонным слоем, т. е. уменьшением $J(d)$. На рис. 3, а представлены зависимости $I_B(h\nu_b)$, измеренные на структурах $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - n\text{-GaAs}$ с различным градиентом E_g и толщиной. Возбуждение фотолуминесценции проводили светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000, имеющей непрерывный спектр излучения в диапазоне 0,4—0,8 мкм с постоянной спектральной плотностью светового потока.

По значениям энергии возбуждающих фотонов, соответствующих точкам излома на кривой $I_B(h\nu_b)$, определялись экстремальные значения ширины запрещенной зоны: $h\nu_{b_1} = E_{g_1}$ и $h\nu_{b_2} = E_{g_2}$. В случае линейного изменения E_g с координатой величину ∇E_g можно оценить по формуле

$$\nabla E_g = (h\nu_{b_2} - h\nu_{b_1})/d. \quad (3)$$

Сопоставление значений ∇E_g в слоях с толщиной $d = (2-5)$ мкм, найденных по изломам на кривых $I_B(h\nu_b)$ и с помощью рентгеновского микроанализатора «Самбах», показало, что ошибка определения ∇E_g ФЛ-методом составляет $\pm 15\%$ (отн.) для $\nabla E_g \geq 600$ эВ/см и увеличивается до $\pm(20-30)\%$ при $\nabla E_g < 500$ эВ/см.

Измерение зависимости относительной величины дифференциальных изменений интенсивности ФЛ подложки $\frac{1}{I_B} \frac{\partial I_B}{\partial (h\nu_b)}$ от энергии возбуждающего излучения, модулированного по длине волны (λ — модуляция), позволяет уменьшить ошибку определения ∇E_g или экстремальных значений E_g варизонного слоя до 5—10%. На кривой зависимости дифференциального изменения интенсивности ФЛ от энергии возбуждающих квантов наблюдаются два пика (рис. 3, б). Кривые 2 и 3 на рис. 3, а, б получены на одних и тех же структурах. Низкоэнергетический пик соответствует ширине запрещенной зоны на поверхности варизонного слоя, высокоэнергетический — ширине запрещенной зоны на гетерогранице.

Толщину таких варизонных слоев можно определять, измеряя зависимость интенсивности излучения подложки от энергии возбуждающих фотонов при $h\nu_b \gg E_{g_2}$. При этих условиях, как упоминалось выше, эффективный коэффициент поглощения варизонного слоя приближается

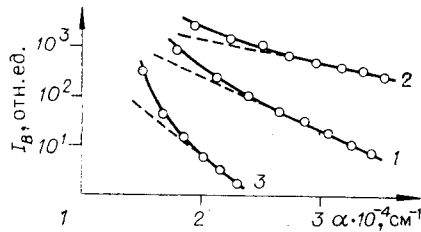


Рис. 4. Зависимости $I_B(\alpha)$ для тех же структур, что и на рис. 3: штриховые линии — расчетные зависимости $I_B(\alpha)$ в предположении, что $I(d) = J_0 \exp(-\alpha d)$; сплошные кривые — эксперимент.

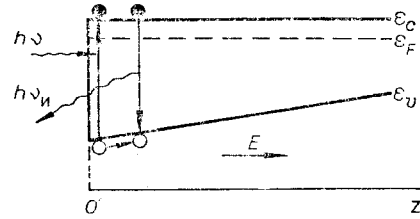


Рис. 5. Схема измерения фотолуминесценции варизонного полупроводника.

к обычной для разрешенных переходов в гомозонных полупроводниках корневой зависимости. Поэтому интенсивность возбуждающего излучения, дошедшего до подложки, аппроксимируется выражением

$$J(d) = J_0 \exp[-\alpha(h\nu_b)d], \quad (4)$$

где J_0 — интенсивность возбуждения на поверхности структуры. Коэффициент поглощения

$$\alpha(h\nu_b) = A(h\nu_b - E_{g_{\text{эф}}})^{1/2}. \quad (5)$$

В выражение для коэффициента поглощения подставляется значение эффективной E_g , которое принимается равным полусумме экстремальных значений E_g :

$$E_{g_{\text{эф}}} = (E_{g_1} + E_{g_2})/2. \quad (6)$$

В гетероструктурах с тонким варизонным слоем и большим градиентом E_g интенсивность излучения подложки I_B экспоненциально уменьшается с увеличением коэффициента поглощения, как показано на рис. 4 для эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{GaAs}$. Толщину варизонного слоя можно определить из зависимости $I_B(\alpha)$:

$$d = \frac{\alpha(h\nu'_{b_2}) - \alpha(h\nu'_{b_1})}{\ln I_B(h\nu'_{b_2}) - \ln I_B(h\nu'_{b_1})} \quad (7)$$

— или же при использовании λ — модуляции возбуждающего света — и измерениях $\frac{1}{I_B} \frac{\partial I_B}{\partial (h\nu_b)} = f(h\nu_b)$ при $h\nu_b \gg E_{g_2}$:

$$d = (h\nu_b - E_{g_{\text{эф}}})^{1/2} \frac{1}{I_B} \frac{\partial I_B}{\partial (h\nu_b)}. \quad (8)$$

Погрешность метода нахождения толщины при $d \leq 2$ мкм и $\nabla E_g > 300$ эВ/см не превышает $\pm 7\%$. Для толщин в интервале $2 < d \leq 4,5$ мкм погрешность увеличивается до $\pm 12\%$.

Рассмотренный способ определения параметров варизонных слоев является бесконтактным, экспрессным, не разрушающим структуры и не требующим изготовления специальных контрольных образцов. Данным методом можно легко контролировать однородность градиента E_g , экстремальных значений E_g и толщины слоя по площади структуры.

К недостаткам люминесцентных методов измерения E_g и состава следует отнести то, что точность их уменьшается при высоких уровнях легирования материала, когда проявляются эффекты заполнения зоны проводимости и сужения запрещенной зоны, при наличии хвостов плот-

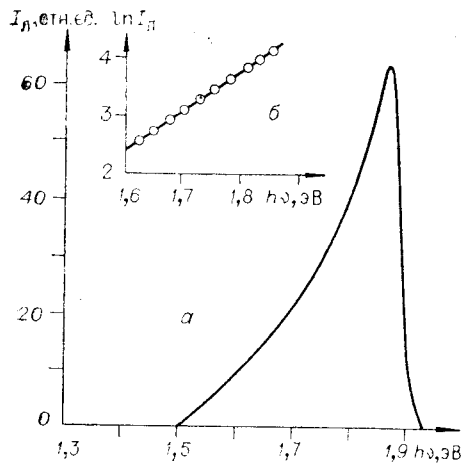


Рис. 6. Спектр фотолюминесценции (а) и зависимость $\ln I_p(h\nu)$ (б) варизонного слоя $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x \leq 0,37$ при 77 К).

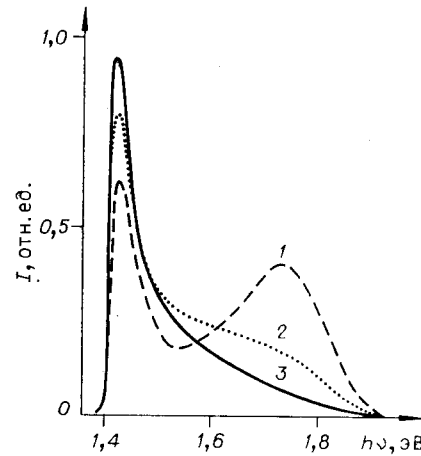


Рис. 7. Спектры излучения варизонных слоев $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с различными градиентами E_g , $T=300$ К: ∇E_g , эВ/см; 1—470, 2—650, 3—930.

ности состояний, а также остаточных напряжений в эпитаксиальных слоях.

Определение рекомбинационных параметров. Измерение спектров ФЛ варизонных полупроводников с линейным изменением E_g по координате

$$E_g(z) = E_{g_0} - eEz,$$

где E_{g_0} — ширина запрещенной зоны на освещаемой поверхности при возбуждении и регистрации ФЛ со стороны максимальной E_g , как показано на рис. 5, позволяет определять целый ряд рекомбинационных параметров.

Неосновные носители, генерируемые в приповерхностном слое на широкозонной стороне полупроводника, дрейфуют под действием встроенного квазиэлектрического поля в область меньших E_g , по пути своего дрейфа рекомбинируют в различных участках полупроводника. Эта рекомбинация приводит к расширению полосы краевой люминесценции в длинноволновую область, как показано на рис. 6. Из результатов влияния встроенного квазиэлектрического поля $E = \frac{1}{e} \frac{\partial E_g}{\partial z}$ на форму полосы краевой люминесценции следует [20], что при $d > l_+$ низкоэнергетический спад краевого излучения описывается экспонентой

$$I_p(h\nu) \sim \exp(-h\nu/eEl_+), \quad (9)$$

как показано на рис. 6, б.

По форме низкоэнергетического спада можно найти длину диффузионно-дрейфового смещения:

$$l_+ = (h\nu_2 - h\nu_1)/eE \ln [I_p(h\nu_2)/I_p(h\nu_1)], \quad (10)$$

где $h\nu_1$, $h\nu_2$ — энергии излучения, взятые на экспоненциальном участке краевой полосы; $I_p(h\nu_1)$ и $I_p(h\nu_2)$ — интенсивности излучения, измеренные в произвольных единицах, соответствующие энергиям фотонов $h\nu_1$ и $h\nu_2$. По известным значениям E и диффузионно-дрейфовой длины рассчитывается диффузионная длина

$$L = l_+ \sqrt{\frac{1}{1 + 2 \frac{eE}{kT} l_+}}. \quad (11)$$

Необходимо отметить, что этот способ пригоден для определения диффузионно-дрейфовой и диффузионной длин в толстых слоях твердых растворов, т. е. имеющих малые градиенты E_g .

Для создания фотоэлектрических приборов на основе полупроводников переменного состава наиболее интересны полупроводники с большими встроенными полями и диффузионно-дрейфовыми длинами. Большие величины полей обычно получают за счет малых толщин эпитаксиальных слоев при ограниченном изменении состава твердого раствора. В практически интересном случае значительных встроенных полей увлекаемые полем неосновные неравновесные носители достигают его тыльной поверхности. В таких полупроводниках время дрейфа $t_{др}$ через весь слой становится сравнимым или меньшим излучательного времени жизни носителей τ_n . В зависимости от величины отношения времени дрейфа к излучательному времени жизни

$$\eta_{др} = t_{др}/\tau_n, \quad (12)$$

которое можно условно назвать «квантовым выходом дрейфа», спектры ФЛ таких полупроводников имеют вид, представленный на рис. 7. Здесь по мере увеличения порядкового номера спектра отношение $\eta_{др}$ уменьшается, т. е. увеличивается ∇E_g и соответственно скорость дрейфа. В пределе при полном переносе носителей, когда ни одна пара носителей не прорекомбинирует излучательно в варизонной области, квантовый выход дрейфа $\eta_{др} \rightarrow 0$. При отличном от нуля отношении $\eta_{др}$, что практически всегда имеет место, коротковолновый участок спектра излучения описывается выражением [21]

$$I_n(h\nu) \sim \eta_{др} \exp(-h\nu/eEl_+). \quad (13)$$

По форме коротковолнового участка спектра излучения можно найти диффузионно-дрейфовую длину по формуле

$$l_+ = \frac{h\nu_1 - h\nu_2}{eE \ln \left[\frac{I_n(h\nu_1)}{I_n(h\nu_2)} \frac{(E_{g_0} - h\nu_2)}{(E_{g_0} - h\nu_1)} \right]}, \quad (14)$$

где $h\nu_1$, $h\nu_2$ — энергии излучения фотонов, взятые на коротковолновом участке спектра в двух различных точках; $I_n(h\nu_1)$, $I_n(h\nu_2)$ — интенсивности излучения, измеренные в произвольных единицах и соответствующие энергиям $h\nu_1$, $h\nu_2$, причем $I_n(h\nu_1) > I_n(h\nu_2)$, $h\nu_2 > h\nu_1$. Следует заметить, что значения энергий $h\nu_1$ и $h\nu_2$ необходимо брать на участке спектра, где выполняется условие

$$\frac{I_n(h\nu_1)}{I_n(h\nu_2)} \frac{(E_{g_0} - h\nu_2)}{(E_{g_0} - h\nu_1)} < 1. \quad (15)$$

По известным значениям ∇E_g и l_+ легко вычисляется диффузионная длина

$$L = \sqrt{\frac{kT}{e} \frac{l_+}{E}}. \quad (16)$$

Из измерения спектров возбуждения интегральной фотолуминесценции варизонного полупроводника можно определить отношение скорости поверхностной рекомбинации к коэффициенту диффузии неосновных носителей S_0/D на освещаемой поверхности [22]. Спектр возбуждения ФЛ, т. е. зависимость интегральной интенсивности рекомбинационного излучения J_n^+ от коэффициента поглощения возбуждающего света α при сильнопоглощаемом возбуждении ($\alpha l_+ \gg 1$), описывается выражением

$$J_n^+ = \eta \frac{J_0 l_+}{l_+^{-1} + \frac{eE}{kT} + \frac{S_0}{D}} \left(1 + \frac{S_0}{D} \frac{1}{\alpha + \frac{eE}{kT}} \right). \quad (17)$$

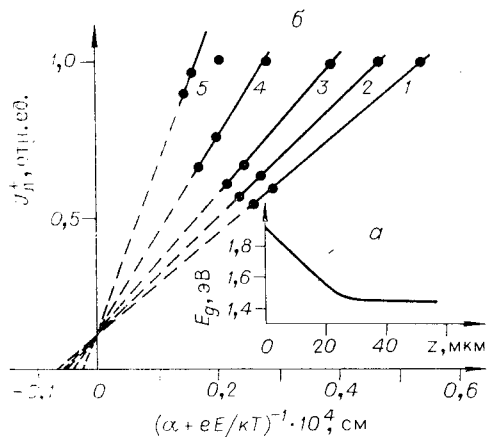


Рис. 8. Зависимость ширины запрещенной зоны от координаты (а) и зависимости $J_{\text{н}}^+ \left(\alpha + \frac{eE}{kT} \right)^{-1}$ (б) для слоев $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с различным встроенным полем E , $T = 300$ К: E , В/см: 1 — 103, 2 — 180, 3 — 293, 4 — 570, 5 — 900.

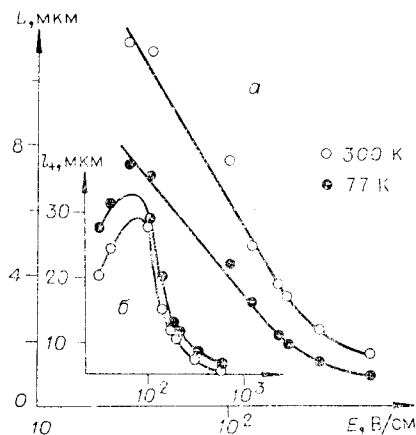


Рис. 9. Зависимости диффузионной (а) и диффузионно-дрейфовой (б) длин смещения от внутреннего электрического поля E в слоях $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

где $\eta = \tau_v/\tau_n$, τ_v и τ_n — объемное и излучательное времена жизни неосновных носителей соответственно; J_0 — интенсивность возбуждающего света; D — коэффициент диффузии неосновных носителей. Из этой формулы следует, что зависимость $J_{\text{н}}^+$ от $(\alpha + eE/kT)^{-1}$ линейна. Экстраполируя эту зависимость на $J_{\text{н}}^+ = 0$, можно определить S_0/D согласно формуле

$$-\left. \left(\frac{1}{\alpha + \frac{eE}{kT}} \right) \right|_{J_{\text{н}}^+ = 0} = \frac{D}{S_0}. \quad (18)$$

На рис. 8 приведена зависимость $J_{\text{н}}^+ = f \left(\alpha + \frac{eE}{kT} \right)^{-1}$, измеренная в эпитаксиальных слоях прямозонных твердых растворов $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с различными значениями ∇E_g . Для нахождения S_0/D величину $J_{\text{н}}^+$ измеряют в произвольных единицах. Если $J_{\text{н}}^+$ измерять в абсолютных единицах, то можно определить и квантовый выход путем подгонки рассчитанной по формуле (17) кривой к экспериментально наблюдаемой.

Из других методов определения рекомбинационных параметров следует отметить возможность измерения диффузионно-дрейфовой и диффузионной длин по спектрам электролюминесценции [23] или по току, индуцированному электронным зондом при сканировании скола p - n -структуры с варизонной n - или p -областью [24]. Недостаток этих методов — необходимость создания p - n -перехода.

По степени поляризации ФЛ варизонных полупроводников в поперечном по отношению к возбуждающему лучу света магнитном поле можно найти подвижность, времена жизни и спиновой релаксации неосновных носителей [25].

В заключение приведем результаты, полученные нами при исследовании люминесцентными методами, описанными выше, зависимостей диффузионно-дрейфовой, диффузионной длин и параметра S_0/D от величины градиента E_g в легированных твердых растворах $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенных жидкостной эпитаксией на подложках $n\text{-GaAs}$. Концентрация электронов в эпитаксиальных слоях составляла $(1-5) \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$.

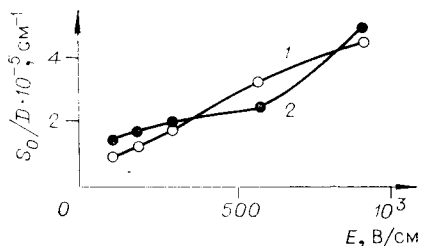


Рис. 10. Зависимость параметра S_0/D от величины встроенного поля E в слоях $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$:
1 — 77, 2 — 300 К.

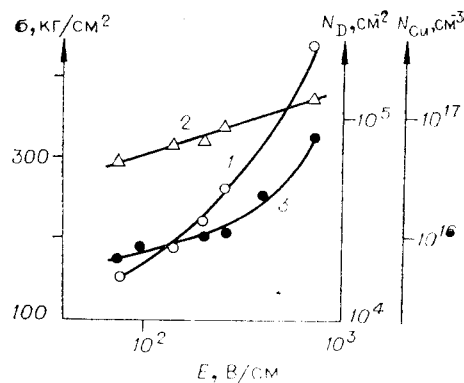


Рис. 11. Зависимости остаточных механических напряжений (1), плотности дислокаций (2) и концентрации растворенной меди (3) после диффузии при $T=650^\circ\text{C}$ в течение 7 мин от величины поля E в слоях $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $T=300\text{ K}$:
1, 2 — исходные кристаллы; 3 — после диффузии.

Ширина запрещенной зоны была максимальной на границе раздела слой — подложка и равнялась при 300 К 1,85—1,90 эВ. Величина поля E для различных слоев изменялась в пределах (30—900 эВ/см). Для возбуждения ФЛ со стороны $E_{g\text{max}}$ изготавливались «обратные» косые шлифы структур. Схематическое изображение такого шлифа показано на рис. 1, б. Использование «обратных» косых шлифов позволяет легко определять распределение диффузионно-дрейфовой и диффузионной длин и параметра S_0/D по толщине слоя. ФЛ возбуждалась светом лазера с $\lambda = 0,63; 0,488; 0,44$ мкм.

На рис. 9 представлены зависимости l_+ и L от поля E . Видно, что с ростом E l_+ проходит через максимум, а диффузионная длина уменьшается. Параметр S_0/D с ростом E увеличивается, как показано на рис. 10.

Уменьшение диффузионной длины можно объяснить увеличением изменения постоянной решетки и коэффициента термического расширения за счет увеличения градиента состава по толщине слоя. Эти изменения приводят к образованию в эпитаксиальных варизонных слоях внутренних механических напряжений и дефектов, концентрация которых возрастает с ростом E . На рис. 11 кривая 1 показывает изменение внутренних напряжений, кривая 2 — плотности дислокаций в слоях с увеличением градиента E_g в исходных кристаллах. Кривая 3 представляет изменение концентрации растворенной меди после диффузии. Увеличение растворимости меди с ростом E свидетельствует об увеличении концентрации точечных дефектов в слоях. Измерение спектров ФЛ таких слоев показало, что этими дефектами являются вакансии галлия. Об этом говорит рост интенсивности примесных полос излучения, обусловленных атомами меди (полоса А) и комплексами излучения, включающими атомы меди (полоса В) (рис. 12).

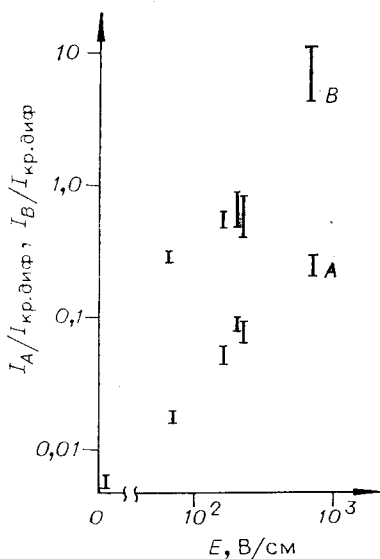


Рис. 12. Изменение отношения интенсивности примесных полос А ($h\nu_A=1,35$ эВ при $x=0$) и В ($h\nu_B=1,02$ эВ при $x=0$), обусловленных примесью меди, к интенсивности краевого излучения после диффузии с ростом E в слоях $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $T=77\text{ K}$.

Рост концентрации дефектов способен вызывать как повышение скорости поверхностной рекомбинации, так и падение подвижности неосновных носителей. Оба эти фактора могут служить объяснением наблюдаемого возрастания S_0/D с увеличением E .

Вероятно, именно этими причинами и следует объяснять трудности реализации потенциальных преимуществ твердых растворов переменного состава в фотоселектрических преобразователях. В качестве одного из способов уменьшения остаточных напряжений и концентрации дефектов в таких полупроводниках можно предложить легирование определенными примесями. Так, например, введение в твердые растворы $Al_xGa_{1-x}As$ небольших добавок фосфора снижает внутренние напряжения в слоях [26]. Кроме того, использование варизонных полупроводников в преобразователях солнечной энергии при высоких концентрациях света повышает их КПД. В этом случае существенно увеличивается эффект переноса носителей варизонным полупроводником за счет переизлучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алферов Ж. И., Нинуа О. А., Протасов И. И., Трофим В. Г. Селективные гетерофотоэлементы в системе $AlAs - GaAs$.— ФТП, 1971, т. 5, с. 988.
2. Царенков Б. В., Данилова Т. Н., Именков А. Н., Яковлев Ю. П. Селективные фотоэлементы из варизонных $Ga_{1-x}Al_xAs:Si$ $p-n$ -структур.— ФТП, 1973, т. 7, с. 1426.
3. Konagai M., Takahashi K. Theoretical Analysis of Graded-Band-Gap Gallium-Aluminum Arsenide/Gallium Arsenide $p-Ga_{1-x}Al_xAs/p-GaAs/n-GaAs$ Solar Cells.— Sol. St. Electron., 1976, vol. 19, p. 259.
4. Именков А. Н. и др. Высокоэффективные солнечные фотоэлектроды с тонким варизонным слоем.— ФТП, 1978, т. 12, с. 948.
5. Алферов Ж. И. и др. Фотоэлектрические свойства плавных гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As - GaAs$.— ФТП, 1978, т. 12, с. 285.
6. Гутов В. В. и др. Оптоспектроскопический эффект в полупроводниках.— ФТП, 1975, т. 9, с. 52.
7. Van Ruyven L. J., Williams F. E. Anti-Stokes' Light Converter Based on Graded-Band-Gap Semiconductors.— Sol. St. Electron., 1967, vol. 10, p. 1159.
8. Матуленко А. Ю. и др. Датчик давления. (Автор. свид-во № 455634.)— БИ, 1977, № 29.
9. Гутов В. В. и др. Генерация когерентного излучения в варизонной $p-n$ -структуре.— Письма в ЖТФ, 1975, т. 1, с. 396.
10. Коваленко В. Ф., Марончук И. Е. Применение варизонного полупроводника в активной области лазера.— В кн.: Квантовая электроника. Вып. 15. Киев: Наукова думка, 1978, с. 86.
11. Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А., Черешин В. Т. Локальные методы анализа материалов. М.: Металлургия, 1973.
12. Конников С. Г. Исследование твердых растворов $A^{III}B^V$ и приборов с гетеропереходами на их основе электронно-зондовым методом: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Л.: изд. ФТИ АН СССР, 1973.
13. Бернер А. И., Бацелев С. П., Гончаров С. М., Гимельфарб Ф. А. Микрорентгено-спектральный контроль изменения состава варизонных структур.— Науч. труды Гиредмета. Вып. 93. М.: 1979, с. 137.
14. Воробкало Ф. М. и др. Исследование люминесцентных свойств пленок твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$, выращенных из ограниченного объема раствора-расплава.— В кн.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Вып. 17. Киев: Наукова думка, 1974, с. 16.
15. Алферов Ж. И. и др. Исследование зависимости от состава люминесцентных свойств твердых растворов GaP_xAs_{1-x} и $Al_xGa_{1-x}As$ n - и p -типа.— ФТП, 1972, т. 6, с. 1897.
16. Алферов Ж. И. и др. Фотолюминесценция эпитаксиальных слоев твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$ в диапазоне составов $0,3 \leq x \leq 1$.— ФТП, 1973, т. 7, с. 624.
17. Алферов Ж. И. и др. Люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев твердых растворов $Al_xGa_{1-x}P$ при $0 \leq x \leq 0,85$.— ФТП, 1973, т. 7, с. 2175.
18. Кесаманлы Ф. П., Коваленко В. Ф., Лисовенко В. Д., Марончук И. Е. Фотолюминесценция гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As - GaAs$.— ФТП, 1975, т. 9, с. 2044.
19. Артеменко С. Н., Шульман А. Я. Влияние плавных флуктуаций состава полупроводникового твердого раствора на форму края собственного поглощения.— Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 19, с. 149.
20. Коваленко В. Ф., Пека Г. П., Шепель Л. Г. Исследование спектров излучения и возбуждения фотолюминесценции варизонных полупроводников.— ФТП, 1977, т. 11, с. 2084.

21. Коваленко В. Ф., Пека Г. П., Шепель Л. Г. Особенности излучательной рекомбинации в варизонных полупроводниках с большим градиентом ширины запрещенной зоны.— ФТП, 1978, т. 12, с. 1851.
22. Коваленко В. Ф., Марончук И. Е., Пека Г. П., Шепель Л. Г. Определение рекомбинационных параметров гетероструктур с переменной шириной запрещенной зоны.— В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физ. процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Ашхабад, 1978, с. 47.
23. Алферов Ж. И. и др. Рекомбинационное излучение в твердых растворах $Al_xGa_{1-x}As$ с переменной шириной запрещенной зоны.— ФТП, 1969, т. 3, с. 541.
24. Дмитриева А. Ф. и др. Фотоэлементы на основе плавных гетероструктур $GaAs_{1-x}P_x - GaAs$.— В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физ. процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Ашхабад, 1978, с. 23.
25. Волков А. С. и др. Исследование переноса и рекомбинации электронов в варизонном полупроводнике по его рекомбинационному излучению.— В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф. по физике соединений $A^{III}B^V$. Л., 1978, с. 65.
26. Rozgonyi G. A., Petroff P. M., Panish M. B. Elimination of Dislocations in Heteroepitaxial Layers by the Controlled Introduction of Interfacial Misfit Dislocations.— Appl. Phys. Lett., 1974, vol. 24, p. 251.

Поступила в редакцию 19 ноября 1979 г.

УДК 621.396.6 : 621.391.63 : 621.382

А. В. АБРАМОВ, Д. АХМЕДОВ, И. ИСМАИЛОВ,
В. А. МИШУРНЫЙ, Д. Н. ТРЕТЬЯКОВ
(Ленинград)

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ Ga — In — P

К настоящему моменту опубликовано несколько работ, посвященных исследованию диаграммы состояний в системе Ga—In—P [1—3]. Вместе с тем данные из этих публикаций часто противоречивы и неоднозначны. Разброс данных по диаграмме Ga—In—P, приведенных в этих работах, обусловлен технологическими сложностями, характерными для систем твердых растворов, исходные бинарные соединения которых имеют большое рассогласование в параметрах решетки. Кроме того, улет фосфора вносит дополнительные трудности при построении диаграммы [1].

В данной работе приводятся некоторые методические приемы, с помощью которых удастся не только повысить точность при исследовании диаграммы состояний, но и учесть влияние на состав жидкой фазы процессов установления квазиравновесия и улета фосфора. Исследовано изменение состава твердой фазы в зависимости от состава жидкости при кристаллизации твердых растворов в объеме раствора-расплава при отсутствии подложки.

Для повышения точности контроля и управления параметрами технологических процессов жидкостной эпитаксии при выращивании эпитаксиальных структур и исследовании диаграмм состояния распределение температуры по длине кассеты должно быть неизменным. Непосредственное измерение температуры в кассете с помощью термопары не является достаточно корректным [4]. Контроль температурного распределения по длине кассеты в наших экспериментах осуществлялся с помощью измерения растворимости мышьяка в расплаве галлия. Помимо этого, температура определялась по термопаре, расположенной под кассетой. Показания термопары сравнивались со значениями температуры, найденными по растворимости.

Система Ga—As была выбрана нами в качестве контрольной потому, что в исследуемом температурном интервале (700—750°C) улет мышьяка