

Д. ф.-м. н. А. В. КАРИМОВ, к. ф.-м. н. Д. М. ЁДГОРОВА,  
к. т. н. Р. А. САИДОВА, Ф. А. ГИЯСОВА, Ш. А. ХАЙДАРОВ

Узбекистан, г. Ташкент, НПО «Физика–Солнце»  
E-mail: karimov@uzsci.net

Дата поступления в редакцию  
18.06—12.09 2007 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК  
(ИФП им В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## ОПТИМИЗАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ПО ТОЛЩИНЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ

*Модифицировано устройство для жидкостной эпитаксии полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$ . Показана возможность управления градиентом концентрации примесей, создающим внутренние электрические поля в фотоприемной и активной областях структур.*

Необходимость регистрации слабых оптических сигналов, поступающих от волноводных излучателей в волоконно-оптических системах, требует дальнейшего повышения эффективности полупроводниковых фотоприемных структур, что может быть достигнуто за счет создания внутренних электрических полей в известных и модифицированных структурах. Внутренние электрические поля могут быть получены на фронтальной поверхности методами диффузии [1]. Однако при этом ожидаемые эффекты могут быть сведены к минимуму из-за увеличения последовательного сопротивления за счет перекompенсации определенного объема фронтальной части.

Используя возможности известных устройств [2—4], можно переориентировать их для достижения новых целей. Так, специальное устройство жидкостной эпитаксии [3], позволяющее вертикально подавать дополнительные порции растворов-расплавов с отличающимся составом, использовалось для получения варизонных эпитаксиальных слоев комбинированным способом — как в изотермических условиях, так и принудительным охлаждением [4]. Вместе с тем известные методы жидкостной эпитаксии не позволяют управлять направлением градиента или крутизной изменения внутреннего электрического поля. Так, при постоянной скорости охлаждения раствора-расплава с фиксированным объемом, из которого выращивается эпитаксиальный слой, концентрация носителей склонна к увеличению по толщине в слоях, легированных теллуром, и к уменьшению — при легировании оловом [5, с. 44—46], что обусловлено отличием коэффициентов распределения этих примесей. Заданное направление и градиент концентрации носителей можно получить, если в основной раствор-расплав, контактирующий с подложкой, добавлять с определенной закономерностью дополнительные порции растворов-расплавов с отличающейся концентрацией примесей.

В настоящей работе рассматривается способ получения заданного распределения носителей заряда по толщине выращиваемых эпитаксиальных слоев с помощью модифицированного двухпоршневого устройства путем смешивания двух растворов-расплавов (основного и дополнительного), в которых концентрации примесей отличаются не менее чем на два порядка.


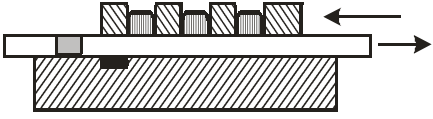

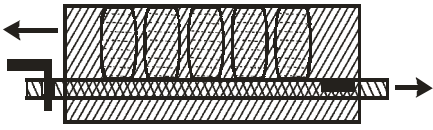
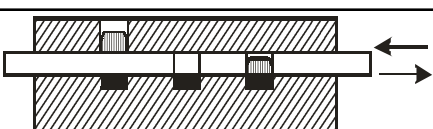
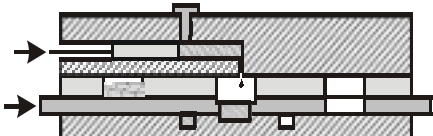
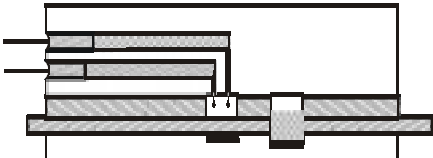
Направление вектора градиента концентрации изменяется при смене мест основного и дополнительного растворов-расплавов. Если для получения положительного градиента в направлении роста концентрация носителей дополнительного раствора-расплава должна быть больше, чем основного (т. е. контактирующего с подложкой), то для получения отрицательного градиента концентрация носителей дополнительного раствора-расплава должна быть меньше, чем основного. Одновременное использование двух поршней позволяет получить в едином процессе сменяющийся градиент примесей по толщине эпитаксиального слоя, а при необходимости — усилить градиент примеси в заданном тонком слое.

Профиль и крутизна изменения градиента определяются как закономерностями смешивания порций и задаваемым количеством порций дополнительного раствора-расплава, так и возможностями устройств для жидкостной эпитаксии слоев.

### Возможности устройств для жидкостной эпитаксии слоев

Известно, что рост эпитаксиальных слоев с гетеропереходом и с изменяющейся по координате запрещенной зоной получают с помощью устройства, позволяющего смешивать растворы-расплавы различного состава при изотермических условиях [6]. Эпитаксиальные слои с гомопереходами, а также с гетеропереходами, параметры которых зависят от составов растворов-расплавов, выращиваются с помощью сдвигового устройства с одним или несколькими слайдерами, попеременно контактирующими с подложкой, при принудительном охлаждении с постоянной скоростью [7, с. 18—30]. Многослойные структуры с резким  $p-n$ -переходом получают с помощью сдвигового устройства путем последовательного выращивания эпитаксиальных слоев при принудительном охлаждении раствора-расплава с переменной скоростью [8, 9]. Принципиальные возможности различных типов устройств выращивания

Возможности устройств для жидкостной эпитаксии слоев

Типы устройств	Условия выращивания	Получаемые слои
1. 	Изотермические. Моментальное смешивание двух растворов-расплавов с различным составом	Структуры с гетеропереходами на основе Ga <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> As [6]
2. 	Изотермические. К основному раствору-расплаву добавляют несколько дополнительных с различными составами	Многослойные структуры с гетеропереходами. Ширина зоны зависит от состава дополнительного раствора-расплава [10]
3. 	Принудительное охлаждение одного раствора-расплава с постоянной и переменной скоростью	Структуры с гомо- и гетеропереходами [11, с. 133—139]
4. 	Принудительное охлаждение одного раствора-расплава с постоянной скоростью. Охлаждение с переменной скоростью используют для подавления диффузионных процессов	Многослойные изотипные и p-n-переходы [5, с. 70—71]
5.  Универсальное сдвиговое устройство	Изотермическое смешивание двух растворов-расплавов. Принудительное охлаждение с различной скоростью	Структуры с резким p-n-переходом [9]
6.  Однопоршневое универсальное устройство	Комбинированное смешивание растворов-расплавов: изотермическое и сдвиговое с принудительным охлаждением с различной скоростью	Варизонные по толщине эпитаксиальные слои [3, 4]
7.  Модифицированное двухпоршневое устройство	Принудительное охлаждение (с различной скоростью) двух растворов-расплавов с различной концентрацией примесей. Возможно выращивание слоев с положительным и отрицательным градиентом как в отдельности, так и в едином процессе	Структуры с активными и фотоприемными областями с различным градиентом примесей по толщине

эпитаксиальных слоев из жидкой фазы сведены в табл. 1.

Из анализа таблицы видно, что выращивание слоев из растворов-расплавов с фиксированным объемом позволяет получать лишь слои со ступенчатым изменением параметров по толщине. Следовательно, замена этих растворов-расплавов на растворы-расплавы с управляемо изменяющимся во времени (возрастающим) объемом (заданной концентрацией примесей) позволит при различных условиях выращивать слои с плавно изменяющимися в широких пределах параметрами. При изотермических процессах рост слоя осуществляется за один прием в момент смешивания растворов-расплавов.

В устройствах выращивания слоев за счет охлаждения растворов-расплавов с фиксированным объемом, контактирующих с подложкой, параметры выращиваемых слоев определяются изменением растворимости материала [12, с. 139—141]. При этом

постоянным остается отношение массы растворителя к площади подложки —  $P_a/S=Const$ , что приводит к неминусемому уменьшению концентрации компонента в расплаве, и процесс роста становится плохо управляемым. Например, примеси олова и теллура по толщине слоя распределяются с противоположным направлением градиента концентрации носителей [5, с. 76—89]. Учитывая зависимость выходных параметров полупроводниковых структур от профиля распределения концентрации носителей по толщине активной области, смоделировано устройство, которое путем управляемой подачи на подложку порций растворов-расплавов с различной массой позволило бы получить заданный профиль распределения концентрации носителей.

Новое комбинированное двухпоршневое устройство [4] обеспечивает вертикальную подачу (как в изотермических, так и в неизотермических условиях) дополнительного раствора-расплава с концен-

трацией примесей  $N_2$  на горизонтально расположенный основной раствор-расплав с концентрацией примесей  $N_1$ . В ячейку горизонтально перемещающейся линейки, расположенной в нижней части устройства, помещается основной раствор-расплав с заданной массой

$$m_1 = P_1 + P'_1, \quad (1)$$

а в цилиндрическую емкость, размещенную в верхней части устройства, помещается дополнительный раствор-расплав с массой

$$m_{2 \max} = P_2 + P'_2, \quad (2)$$

где  $P_n$  — масса растворителя;

$P'_n$  — масса растворенного вещества.

Дополнительный раствор-расплав капает порциями. Масса порции  $m_0$  зависит от диаметра капиллярного отверстия в цилиндре. (В нашем эксперименте  $m_0 = 0,04$  г.) Под действием поршня дополнительный раствор-расплав может выдавливаться по задаваемому закону (частота и скорость подачи порций, интервал времени между подачами). Необходимая при этом мера выдавливания раствора-расплава определяет шаг поршня. Масса порции выдавленного раствора-расплава зависит от отношения растворенного вещества, находящегося в цилиндрической емкости, к растворителю —  $P'_2/P_2$  и определяется по формуле

$$m_{2x} = km_0 l^n + km_0 l^n \frac{P'_2}{P_2}. \quad (3)$$

Здесь  $l^n$  — мера выдавливания раствора-расплава. Путем выбора различных значений меры выдавливания (табл. 2) задается динамика подачи дискретных порций, которая определяет профиль распределения концентрации примесей (носителей заряда). Концентрация смешанного раствора-расплава рассчитывается по известной формуле

$$N_x = \frac{m_1 N_1 + m_{2x} N_2}{m_1 + m_{2x}}, \quad (4)$$

т. е. принимает значение между  $N_1$  и  $N_2$ .

Таблица 2

Зависимость массы порций выдавленного раствора-расплава  $m_{2x}$  от закономерности их подачи при  $m_0 = 0,04$  г

$l$ , мм	$m_0 l^{1/2}$	$m_0 l$	$0,1 m_0 l^2$	$0,025 m_0 l^3$
4	0,08	0,16	0,064	0,064
8	0,113137	0,32	0,256	0,512
12	0,138564	0,48	0,576	1,728
16	0,16	0,64	1,024	4,096
20	0,178885	0,8	1,6	8
24	0,195959	0,96	2,304	13,824
28	0,21166	1,12	3,136	21,952
32	0,226274	1,28	4,096	32,768
36	0,24	1,44	5,184	46,656
40	0,252982	1,6	6,4	64

Пользуясь табл. 2, рассмотрим концентрационный профиль смешанных растворов-расплавов в зависимости от меры выдавливания (шага поршня) для конкретных значений смешиваемых растворов-расплавов.

Первый раствор-расплав состоит из растворителя массой  $P_1 = 1,3$  г и растворенного вещества  $P'_1 = 0,075$  г с концентрацией  $N_1 = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а второй добавляемый раствор-расплав состоит из растворителя массой  $P_2 = 2,5$  г и растворенного вещества  $P'_2 = 0,145$  г с концентрацией  $N_2 = 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Находим из (3) массу добавляемых порций раствора-расплава  $m_{2x}$ . Далее, подставляя значения массы  $m_{2x}$  в (4), определим концентрацию смешанных растворов-расплавов.

Таблица 3

Данные для расчета концентрации ( $N, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) смешанных растворов-расплавов в зависимости от меры выдавливания

$l$ , мм	$m_0 l^{1/2}$	$km_0 l$	$0,1 m_0 l^2$	$0,025 m_0 l^3$
0	4	4	4	4
4	3,77037	3,56591	3,81414	3,81414
8	3,68287	3,2176	3,34832	2,88083
12	3,61847	2,93191	2,78389	1,73985
16	3,56591	2,69335	2,25486	9,93829
20	3,52088	2,49116	1,81489	5,9341
24	3,48114	2,31759	1,46815	3,80296
28	3,44539	2,16699	1,20027	2,6134
32	3,41277	2,03506	9,93829	1,91067
36	3,38271	1,91854	8,3377	1,47318
40	3,35476	1,81489	7,0841	1,18814

Результаты зависимости концентрации смешанных растворов-расплавов от динамики их смешивания сведены в табл. 3. Видно, что в соответствии с изменением показателя степени меры выдавливания изменяется значение концентрации носителей. При этом коэффициент  $k$  подбирают так, чтобы выбранные массы порций смешиваемого второго раствора-расплава  $m_{2x}$  не превышали  $m_{2 \max}$ , что наглядно показано на рис. 1. Кроме того, видно, что чем больше

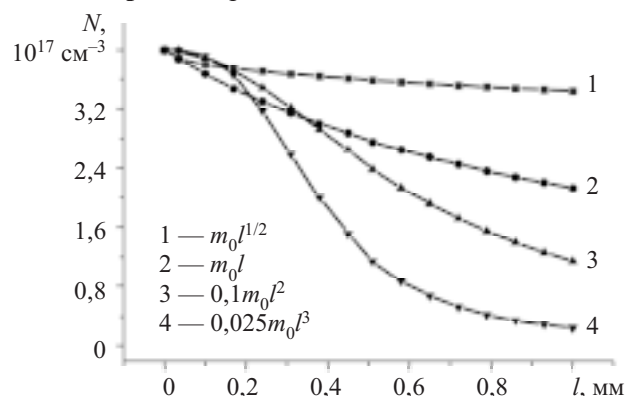


Рис. 1. Зависимость концентрации смешанных растворов-расплавов с различной массой от шага поршня

Таблица 4

Зависимость концентрации растворенного компонента в растворителе от интервала температуры роста

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\frac{C_1}{1-2C_1}$	$\frac{C_2}{1-2C_2}$
0	0,03763	0,03763
1	0,03763	0,03729
2	0,03763	0,03694
4	0,03763	0,03625
6	0,03763	0,03556
8	0,03763	0,03487
10	0,03763	0,03419

показатель степени меры выдавливания, тем больше градиент концентрации носителей в заданном шаге выдавливания порций растворов-расплавов.

Создание подобного управляемого распределения носителей в базовых областях полупроводниковой структуры способствует получению внутренних электрических полей, обеспечивающих увеличение фоточувствительности. Выбранное для реализации этой цели комбинированное устройство, благодаря возможности управления дозой и закономерностью смешивания растворов-расплавов, позволяет управлять взаимосвязью характеристических параметров эпитаксиальных слоев с технологическими процессами их выращивания.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности выращивания эпитаксиальных слоев с управляемым градиентом концентрации носителей как в изотермических, так и в неизотермических условиях путем концентрационного смешивания растворов-расплавов.

**Взаимосвязь толщины эпитаксиальных слоев и условий смешивания растворов-расплавов**

Известно, что толщина эпитаксиального слоя, выращиваемого из жидкой фазы, существенно зависит от технологических условий роста. В случае когда эпитаксиальные слои выращиваются из раствора-расплава с фиксированным объемом принудительным охлаждением, скорость роста слоев с понижением температуры уменьшается [2]. Однако в предлагаемом способе концентрационного смешивания одного раствора-расплава со вторым в ходе смешивания наряду с изменением концентрации примеси последовательно увеличивается масса раствора-расплава, контактирующего с подложкой, поэтому толщина выращиваемого слоя, соответствующая каждому последующему интервалу температуры, стремится к увеличению. При этом закономерности роста приобретают иной характер.

Толщина  $d$  выращенного слоя в каждом интервале температуры  $T_1-T_2$  связана с изменением концентрации примеси в растворе-расплаве и определяется уравнением [5]

$$d = \frac{P_{\text{общ}} \mu}{S \rho A} \left( \frac{C_1}{1-2C_1} - \frac{C_2}{1-2C_2} \right), \quad (5)$$

- где  $\mu$  — молекулярный вес кристаллизующего вещества;
- $S$  — площадь подложки,  $\text{см}^2$ ;
- $\rho$  — плотность выращенного слоя,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;
- $A$  — атомный вес растворителя;
- $C_1$  — концентрация растворенного компонента при  $T_1$ , ат. %;
- $C_2$  — концентрация растворенного компонента при  $T_2$ , ат. %.

Используя данные, приведенные в работе [12], определим необходимые для (5) значения концентрации растворенного компонента (GaAs) в растворителе (Ga) в зависимости от интервала температуры роста (табл. 4). При выращивании эпитаксиального слоя принудительным охлаждением по мере изменения температуры растворимость арсенида галлия в галлии изменяется. Масса смешанного раствора  $P_{\text{общ}}$  в нашем случае представляет собой возраст-

тающую сумму. К заданной массе растворителя первого раствора-расплава  $P_1$  последовательно (по закону табл. 2) добавляются массы порций из второго раствора-расплава:

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2, \quad (6)$$

масса второго растворителя определяется по формуле (2)

$$P_2 = m_2 \max - P'_2. \quad (7)$$

Масса второго раствора-расплава, изменяющаяся по закону  $km_0^n$ , определяется формулой (3). Учитывая (3) и подставляя (7) в (6), определим общую массу растворителя:

$$P_{\text{общ}} = P_1 + km_0^n. \quad (8)$$

Как видно из (5), толщина выращиваемого слоя прямо пропорциональна массе растворителя ( $P_{\text{общ}}$ ) и обратно пропорциональна площади подложки. В нашем случае масса растворителя увеличивается за счет добавляемых порций из второго раствора-расплава, поэтому толщина, соответствующая каждому заданному следующему интервалу температуры  $\Delta T_1 = \Delta T_2 = \dots = \Delta T_n$ , будет возрастать.

Анализируя полученные в табл. 2, 4 и исходные данные массы и концентрации арсенида галлия в галлии с помощью (5), получим взаимосвязь толщины выращиваемых слоев и интервала температуры роста при различных вводимых дискретных массах по закону  $km_0^n$  (рис. 2). Из рис. 2 видно, что по мере

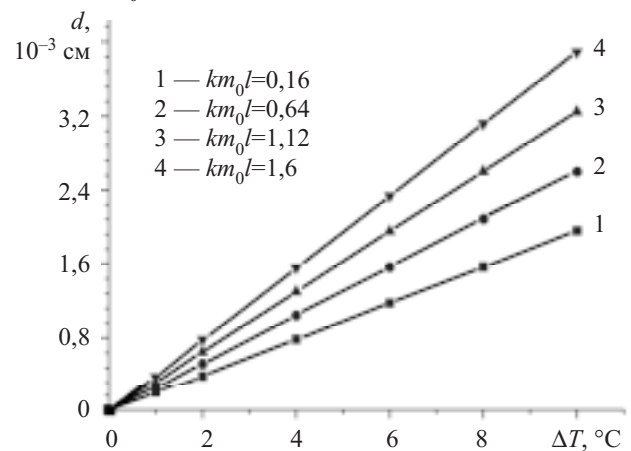


Рис. 2. Зависимость толщины выращенного слоя от градиента интервала температуры при различных массах добавляемого раствора-расплава

увеличения  $\Delta T$  толщина выращенных слоев увеличивается линейно, а с увеличением массы вводимых растворов-расплавов крутизна роста возрастает. С другой стороны, по мере увеличения интервала температуры ( $\Delta T \neq \text{Const}$ ) соответствующие толщины выращенных слоев увеличиваются в зависимости от концентрации смешанных растворов-расплавов (рис. 3).

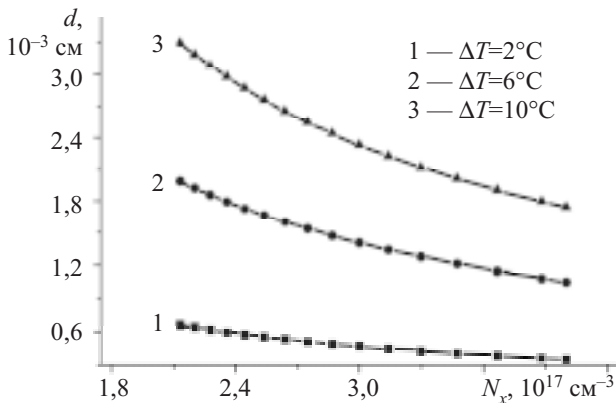


Рис. 3. Зависимость толщины выращенных слоев арсенида галлия от концентрации смешанных растворов-расплавов для различных интервалов температуры:  
 $\mu_{\text{GaAs}} = 144,64$ ;  $S = 1,0 \text{ см}^2$ ;  $\rho_{\text{GaAs}} = 5,32 \text{ г/см}^3$ ;  $A_{\text{Ga}} = 69,72$

Таким образом, при изменении условий роста эпитаксиальных слоев (например интервала температуры, массы добавляемого раствора-расплава) толщина выращиваемых слоев изменяется по задаваемому закону меры выдавливания раствора-расплава. В частности, с увеличением градиента температуры толщина выращиваемых слоев возрастает, а по мере увеличения толщины выращиваемых слоев концентрация примесей уменьшается.

**Заключение**

Сопоставляя известные и предложенные нами устройства, можно заключить, что чем шире возможность варьировать состав и массу рабочих растворов-расплавов, тем шире функциональные свойства устройства. Если с помощью однопоршневого устройства можно получать комбинированным способом варизонные эпитаксиальные слои [4], то с помощью исследуемого двухпоршневого устройства можно управлять профилем распределения концентрации носителей по толщине выращиваемых слоев путем смешивания растворов-расплавов с различной концентрацией примесей. Универсальность мо-


дифицированного устройства в том, что с его помощью можно осуществить эпитаксиальный рост слоев не только различными способами (изотермическим смешиванием, принудительным охлаждением), но и получать в едином процессе эпитаксиальные слои с переменным градиентом концентрации по толщине. В изотермических условиях необходимо создать условия пересыщения растворов-расплавов, и можно получить эпитаксиальные слои путем их смешивания. Материал растворителя выбирают так, чтобы растворимость полупроводникового материала в первом растворе была выше, чем во втором (например за счет добавления висмута, если основной раствор-расплав содержит примеси олова, а дополнительный — примеси теллура).

**ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ**

1. [http://solidstate.karelia.ru/~tutorials/moel/seminars/2001\\_2002/SolBat\\_FE/Fotoelectro/fotodiodes.htm](http://solidstate.karelia.ru/~tutorials/moel/seminars/2001_2002/SolBat_FE/Fotoelectro/fotodiodes.htm). Фотодиоды.
2. Грачев В. М., Сабанова Л. С. Методы и аппаратура жидкостной эпитаксии. — М.: Цветмет-информация, 1974. — С. 7—13.
3. А. с. 913759 СССР. Устройство для жидкостной эпитаксии / А. В. Каримов, М. Мирзабаев, Ш. З. Миртурсунов, Н. Ф. Мухитдинова. — 1981.
4. Ёдгорова Д. М., Каримов А. В., Гиясова Ф. А., Саидова Р. А. Комбинированный способ выращивания эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  // Технология и конструирование в электронной аппаратуре (ТКЭА). — 2007. — № 3. — С. 56—58.
5. Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. — М.: Сов. радио, 1975.
6. Woodal I. M. Solution growth  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  superlattice structures // J. Crystal Growth. — 1971. — Vol. 12, N 1. — P. 32—38.
7. Материалы для оптоэлектроники / Пер. с англ. Е. И. Геваргизова, С. Н. Горина. — М.: Мир, 1976.
8. Каримов А. В., Ёдгорова Д. М., Юлдашев Ш. Ш, Болтаева Ш. Ш. Физико-технологические основы получения резкого  $p$ - $n$ -перехода // Технология и конструирование в электронной аппаратуре (ТКЭА). — 2006. — № 4. — С. 59—60.
9. А. с. 1037795 СССР. Способ эпитаксиального наращивания полупроводниковых соединений типа  $A^3B^5$  / А. В. Каримов, Ш. З. Миртурсунов. — 1983.
10. А. с. 460826 СССР. Устройство для изготовления многослойных структур методом жидкостной эпитаксии / В. М. Андреев, Ю. В. Жилиев, В. Р. Ларионов, В. Г. Никитин. — 1977.
11. Каримов А. В., Ёдгорова Д. М. Физические явления в арсенидгаллиевых структурах с микрослойным квазиизоупериодическим переходом. — Ташкент: Фан, 2005.
12. Черняев В. М., Кожитов Л. В. Технология эпитаксиальных слоев на арсениде галлия и приборы. — М.: Энергия, 1974.

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

➤ Перспективы украинско-польского научно-технического сотрудничества. (Украина, г. Днепр-петровск; Польша, г. Варшава)



➤ Методика калибровки УФ-радиометров энергетической освещенности. (Украина, г. Черновцы)

➤ Цифровые генераторные преобразователи повышенной чувствительности для систем управления и контроля. (Россия, г. Тольятти)

➤ Автоматизированная система регистрации циклов при усталостных испытаниях. (Украина, г. Одесса)

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции