

06;12

## Использование свинца в качестве нейтрального растворителя для получения твердых растворов $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$

© И.А. Андреев, Е.В. Куницына, Ю.В. Соловьев,  
Н.А. Чарыков, Ю.П. Яковлев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 1 декабря 1998 г.

Представлены первые результаты экспериментального исследования фазовой диаграммы плавкости системы Ga–In–As–Sb–Pb при температурах 560 и 600°C. Получены изопериодные с подложкой GaSb(100) твердые растворы  $Ga_{0.86}In_{0.14}As_{0.12}Sb_{0.88}$  при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $Ga_{0.81}In_{0.19}As_{0.16}Sb_{0.84}$  при  $T = 560^\circ\text{C}$  из свинцовых растворов-расплавов. Проведено сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчетами.

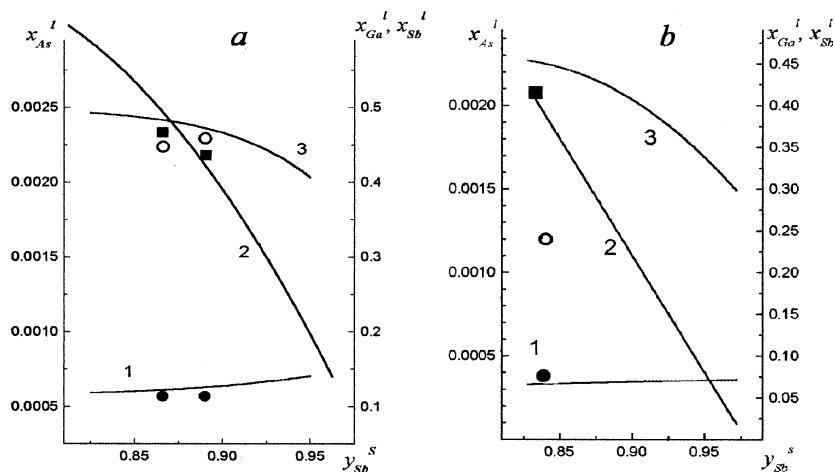
Для создания высокоэффективных быстродействующих фотодиодов с низкими обратными темновыми токами на основе твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  необходимо использовать в активной области эпитаксиальные слои с низкой концентрацией носителей. Антимонид галлия (GaSb) и близкие к нему по составу твердые растворы  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$ , полученные методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) при температурах  $T = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ , без преднамеренного легирования всегда имеют  $p$ -тип проводимости. Предполагается, что это вызвано высокой концентрацией природных акцепторов — дефектов типа  $V_{Ga}$ ,  $Ga_{Sb}$  и их комплексов [1]. Существуют различные методы снижения концентрации природных акцепторов и остаточных примесей — это легирование донорной примесью, использование редкоземельных элементов, выращивание из расплавов, обогащенных сурьмой. В работах [2–4] было показано, что при получении бинарных твердых растворов GaSb из расплавов Pb–Ga–Sb соотношение мольных долей компонентов в жидкой фазе существенно влияет на характер и концентрацию структурных дефектов. В то же время свинец (Pb) является нейтральным растворителем, т. е. не образует соединений ни с какими компонентами расплава, не включается в твердую фазу и, следовательно, не влияет на электрофизические

характеристики материала непосредственно. Данный метод позволил существенно уменьшить концентрацию собственных дефектов в эпитаксиальных слоях GaSb — от  $2.7 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [4]. В отдельных случаях наблюдалась даже смена типа проводимости ( $p$ -тип на  $n$ -тип) в нелегированных слоях. Поскольку основные свойства твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  на основе GaSb во многом определяются свойствами GaSb, использование свинца при получении таких твердых растворов методом ЖФЭ представляется перспективным с точки зрения снижения концентрации носителей в эпитаксиальных слоях без легирования донорной примесью.

В настоящей работе представлены первые результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системе Ga–In–As–Sb–Pb при температурах 560 и 600°C с целью получения изопериодных с GaSb твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ .

Эпитаксиальные слои твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  выращивались методом ЖФЭ при охлаждении растворов-расплавов Ga–In–As–Sb–Pb со скоростью 0.3–0.6 grad/min. В качестве подложки использовались монокристаллические пластины GaSb  $n$ - и  $p$ -типа проводимости, ориентированные в кристаллографической плоскости (100). В состав шихты входили бинарные соединения GaSb, InAs, а также In чистотой 99.999 wt.%, Sb чистотой 99.999 wt.%, Pb чистотой 99.9999 wt.%. Слои преднамеренно не легировались. Химический состав полученных твердых растворов определялся методом количественного рентгеноспектрального анализа с помощью рентгеновского микроанализатора JXA-5 CAMEBAX. Величина рассогласования параметров решеток эпитаксиального слоя и подложки  $\Delta a_{\perp}/a$  измерялась методом двухкristальной рентгеновской дифрактометрии с помощью дифрактометра ТРС-1. Толщина эпитаксиальных слоев определялась при помощи микроскопа МИК-1 по поперечным сколам структур. Для выявления границы раздела скол структуры предварительно подвергался электрохимическому окислению в растворе электролита при  $I = 50 \text{ mA}$  и  $U = 100 \text{ V}$  либо обрабатывался в травителе  $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:3$  при комнатной температуре в течение 3 s. Концентрация носителей в эпитаксиальных слоях определялась с помощью  $C-V$  метода по вольт-фарадным характеристикам структур.

Расчет равновесных значений мольных долей компонентов в жидкой и твердой фазах при фиксированном значении температуры ( $T = 560, 600^\circ\text{C}$ ) и переохлаждения ( $\Delta T = 3 \div 8^\circ\text{C}$ ) производился по термодина-



Составы сосуществующих жидкой и твердой фаз на подложке GaSb в гетерогенной системе Ga–In–As–Sb–Pb при  $T = 600^\circ\text{C}$  (a) и  $T = 560^\circ\text{C}$  (b): сплошные линии — расчет по модели ИФЛКП;  $y_{\text{Sb}}^s$  — мольная доля Sb в твердой фазе,  $1$  — мольная доля Ga в жидкой фазе ( $x_{\text{Ga}}^l$ );  $2$  — мольная доля As в жидкой фазе ( $x_{\text{As}}^l$ ),  $3$  — мольная доля Sb в жидкой фазе ( $x_{\text{Sb}}^l$ ), точки — наши экспериментальные данные.

мическому методу, предложенному в работах [5,6]. С целью получения изопериодных к подложке твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  проводилось экспериментальное уточнение состава жидкой фазы, определенного с помощью теоретического расчета. Для этого сначала варьировалось содержание галлия (Ga) в жидкой фазе с шагом 0.001 мольных долей, затем — содержание мышьяка (As) с шагом 0.0001 мольных долей. В результате проведенных экспериментов при  $T = 600^\circ\text{C}$  и переохлаждении  $\Delta T = 3^\circ\text{C}$  нами были получены изопериодные с подложкой GaSb(100) эпитаксиальные слои твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $x = 0.143$ ,  $y = 0.116$ ). Скорость роста, вычисленная как отношение толщины слоя к времени роста, составляла  $0.8 \pm 0.1 \mu\text{m/s}$ , что существенно выше скорости роста эпитаксиальных слоев такого же состава, полученных при тех же условиях из индиевых растворов-расплавов без использования свинца. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, все образцы имели положительное рассогласование периодов

Параметры эпитаксиальных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ 

Температура получения $T, ^\circ\text{C}$	Состав GaInAsSb				Мольная доля Pb в жидкой фазе, $x'_{\text{Pb}}$	Концентрация носителей $p, \text{cm}^{-3}$
	теория		эксперимент			
	$x$	$y$	$x$	$y$		
600	0.119	0.100	0.143	0.116	0.079	$(1 \div 2) \cdot 10^{17}$
560	0.124	0.105	0.190	0.163	0.175	$(1 \div 2) \cdot 10^{16}$

решеток слоя и подложки  $\Delta a_{\perp}/a = (8 \div 9) \cdot 10^{-4}$  при комнатной температуре. При этом значения полуширин кривых дифракционного отражения составляли  $16 \div 20''$  для слоев и  $10''$  для подложки, что указывает на высокое структурное совершенство эпитаксиальных слоев и планарность границы раздела "подложка-слой". При  $T = 560^\circ\text{C}$  и переохлаждении  $\Delta T = 8^\circ\text{C}$  были получены изопериодные с подложкой GaSb(100) эпитаксиальные слои твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  ( $x = 0.190$ ,  $y = 0.163$ ). Скорость роста была  $0.6 \pm 0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ , что выше скорости роста эпитаксиальных слоев такого же состава, полученных при  $T = 560^\circ\text{C}$  из индиевых растворов-расплавов без использования свинца. Рассогласование для всех созданных образцов составило  $\Delta a_{\perp}/a = (9 \div 11) \cdot 10^{-4}$  при комнатной температуре. Значения полуширин кривых дифракционного отражения от подложки во всех образцах находились в пределах  $10 \div 12''$ , в то время как от слоев — в пределах  $19 \div 26''$ , что несколько больше, чем для полученных нами при  $T = 600^\circ\text{C}$  структур.

Результаты теоретического расчета составов сосуществующих жидкой и изопериодной к GaSb твердой фаз при  $T = 560^\circ\text{C}$  и  $T = 600^\circ\text{C}$  в гетерогенной системе Ga-In-As-Sb-Pb и полученные экспериментальные данные представлены на рисунке. Содержание индия и содержание мышьяка в твердой фазе изопериодных твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , рассчитанные теоретически, были во всех образцах меньше установленных экспериментальным путем значений на величину:  $\Delta x = 0.024 \pm 0.005$  и  $\Delta y = 0.016 \pm 0.005$  для температуры выращивания  $T = 600^\circ\text{C}$ ;  $\Delta x = 0.066 \pm 0.005$  и  $\Delta y = 0.058 \pm 0.005$  для температуры выращивания  $T = 560^\circ\text{C}$  (см. таблицу).

Согласно данным рентгеноспектрального анализа, свинец не был обнаружен этим методом в твердой фазе ни в одном из образцов,

хотя содержался в жидкой фазе на уровне 0.08 мольных долей при  $T = 600^\circ\text{C}$  и 0.175 мольных долей при  $T = 560^\circ\text{C}$ . Это подтверждает предположение о нейтральности данного растворителя.

Концентрация носителей в эпитаксиальных слоях твердого раствора  $p\text{-Ga}_{0.86}\text{In}_{0.14}\text{As}_{0.12}\text{Sb}_{0.88}$ , определенная из вольт-фарадных характеристик, составила  $p = (1 \div 2) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Такое значение не ниже типичного для нелегированных слоев  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  такого же состава, выращенных при тех же условиях из индиевых растворов-расплавов без использования Pb на подложках GaSb без промежуточного слоя [4]. Этот факт можно объяснить тем, что содержание Pb в жидкой фазе в данном случае еще недостаточно для существенного эффекта ( $x_{\text{Pb}} \sim 0.08$ ). В слоях  $p\text{-Ga}_{0.81}\text{In}_{0.19}\text{As}_{0.16}\text{Sb}_{0.84}$ , полученных из жидкой фазы с содержанием свинца 0.18 мольных долей, концентрация дырок на порядок ниже —  $p = (1 \div 2) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Для более детальных выводов об электрофизических свойствах твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ , полученных с использованием свинца, требуется полное исследование гальваномагнитных свойств выращенных эпитаксиальных слоев.

Авторы выражают благодарность Н.Н.Фалееву и Т.Б.Поповой за проведение измерений и обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] Dutta P.S., Bhat H.L., Kumar V. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. N 9. P. 5821–5870.
- [2] Баранов А.Н., Литвак А.М., Шерстнев В.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 6. С. 922–925.
- [3] Баранов А.Н., Воронина Т.И., Лагунова Т.С., Тимченко И.Н., Чугуева З.И., Шерстнев В.В., Яковлев Ю.П. // ФТП. 1989. Т. 23. № 5. С. 780–785.
- [4] Воронина Т.И., Джуртанов Б.Е., Лагунова Т.С., Сиповская М.А., Шерстнев В.В., Яковлев Ю.П. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 278–284.
- [5] Литвак А.М., Чарыков А.Н. // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 9. С. 2331–2337.
- [6] Литвак А.М., Чарыков Н.А. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1991. Т. 27. С. 225–230.