

Формирование тройных твердых растворов $A^{III}B^V$ на пластинах GaAs и GaSb за счет твердофазных реакций замещения

© В.И. Васильев^{*+}, Г.С. Гагис^{*¶}, В.И. Кучинский^{*•}, В.Г. Данильченко^{*}

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

[•] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 декабря 2014 г. Принята к печати 25 декабря 2014 г.)

Рассмотрены процессы образования сверхтонких слоев тройных твердых растворов $A^{III}B^V$ за счет подачи паров элементов пятой группы к полупроводниковым пластинам GaAs и GaSb, в приповерхностных областях которых происходят твердофазные реакции замещения. Данный способ позволяет формировать бездефектные слои $GaAs_{1-x}P_x$, $GaAs_xSb_{1-x}$ и GaP_xSb_{1-x} толщинами 10–20 нм и с содержанием внедряемых компонентов x до 0.04.

1. Введение

В настоящее время для получения слоев твердых растворов $A^{III}B^V$ широко используются эпитаксиальные методы: жидкофазная эпитаксия, газофазная эпитаксия из металлорганических соединений и молекулярно-пучковая эпитаксия, при которых кристаллическая решетка эпитаксиального слоя формируется из атомов, поступающих к поверхности кристаллической пластины. В данной работе изучены процессы твердофазного замещения, когда тройные твердые растворы $A^{III}B^V$ формируются за счет частичного замещения атомов пятой группы в уже существующей кристаллической решетке бинарного соединения GaAs или GaSb атомами другого элемента пятой группы, поставляемыми на поверхность нагретого кристалла в виде паров.

2. Изовалентное замещение атомов пятой группы в GaAs и GaSb: феноменологическая модель

При нагревании полупроводниковых кристаллов $A^{III}B^V$ (до температур ниже температуры плавления) часть атомов пятой группы B^V покидают узлы кристаллической решетки и мигрируют на поверхность, где из этих атомов образуются летучие молекулы — димеры и тетрамеры. В результате этого процесса в кристалле появляются вакансии. Если проводить нагрев в проточной атмосфере, содержащей пары другого элемента пятой группы C^V , то молекулы этих паров будут разлагаться на поверхности кристалла на атомы, которые будут диффундировать внутрь и встраиваться на места вакансий B^V . Кроме того, атомы C^V могут вытеснять атомы B^V с их мест за счет термических процессов.

Следует учитывать, что образование твердого раствора $A^{III}B^V C^V$ затруднено ввиду его неидеальности, которая характеризуется параметром взаимодействия α компонентов $A^{III}B^V$ и $A^{III}C^V$ в твердой фазе. Многие системы твердых растворов $A^{III}B^V C^V$ имеют достаточно существенные отклонения от идеальности. Например, для GaAsP $\alpha = 1670$ Дж/моль [1], для GaAsSb $\alpha = 18\,840$ Дж/моль [1], для GaPSb $\alpha = 33\,490$ Дж/моль [2]. Влияние температуры и неидеальности на возможность образования твердого раствора определяется из выражения для энергии смешения, которая в квазирегулярном приближении для тройного (квазибинарного) твердого раствора $A^{III}B_{1-x}^V C_x^V$ имеет вид

$$G^{\text{mix}} = \alpha x(1-x) + TR[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)], \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Образование твердого раствора энергетически выгодно при условии $G^{\text{mix}} < 0$. Второе слагаемое, имеющее отрицательную величину, представляет собой произведение энтропии смешения на абсолютную температуру.

При высоких температурах G^{mix} принимает существенные отрицательные величины, что соответствует условиям образования твердого раствора.

Как отмечалось выше, за счет термических процессов атомы пятой группы не только легче диффундируют в глубь кристалла, где занимают освободившиеся вакансии, но также могут вытеснять другие атомы пятой группы из узлов кристаллической решетки. В случае, если химическая связь $A^{III}-C^V$ прочнее, чем $A^{III}-B^V$, вытеснение атомов B^V атомами C^V происходит особенно интенсивно.

Прочность химической связи между элементами третьей и пятой групп влияет на температуру плавления и энтальпию образования соответствующего бинарного соединения: чем прочнее химическая связь, тем больше

[¶] E-mail: galina.gagis@gmail.com

Термодинамические параметры некоторых бинарных соединений $A^{III}B^V$ [3]

Бинарное соединение	Температура плавления, T^F , К	Энтальпия образования $-\Delta_f H(298 \text{ К})$, кДж/моль
GaSb	981 ± 2	21.0 ± 1
GaAs	1511 ± 2	39.5 ± 1
GaP	1790 ± 10	50 ± 1

абсолютные значения этих величин. Данные по энтальпиям образования и температурам плавления некоторых бинарных соединений приведены в таблице [3].

Таким образом, температуры проведения процессов замещения атомов пятой группы в полупроводниковых кристаллах $A^{III}B^V$ должны быть ниже температур плавления этих кристаллов, но при этом достаточно высокими для обеспечения диффузии поставляемых элементов в кристаллическую решетку и осуществления замещения, а также преодоления факторов, связанных с неидеальностью твердых растворов.

При формировании твердых растворов GaAsP в пластинах GaAs нами была выбрана температура 670°C [4], а для получения GaAsSb и GaPSb на GaSb — 580°C . Пары элементов пятой группы C^V были получены при тех же температурах, при которых осуществлялось твердофазное замещение атомов пятой группы в пластинах $A^{III}B^V$.

Согласно [5], давление насыщенных паров фосфора при 670°C составляет $6 \cdot 10^7$ Па. При 580°C давление насыщенных паров мышьяка — $8 \cdot 10^4$ Па и фосфора $1 \cdot 10^7$ Па. Более низкие значения давлений паров достигались путем использования вместо чистых веществ их растворов-расплавов в металлических растворителях. Давление пара p_i фосфора либо мышьяка над растворами определяется выражением

$$p_i = p_{0i}(x_i \gamma_i)^n, \quad (2)$$

где p_{0i} — давление насыщенного пара i -го компонента над чистым веществом, x_i — концентрация этого компонента в растворе, γ_i — его коэффициент активности в растворе, n — число атомов в молекулах, из которых состоит пар i -го компонента. Коэффициенты активности зависят от температуры и от соотношения концентраций компонентов в растворе и определяются согласно Джордану [6]. Оценка величин давления паров фосфора или мышьяка над их растворами затруднена тем, что пары этих веществ представляют собой смесь димеров и тетрамеров. При возгонке чистого вещества преобладают тетрамеры, при использовании растворов бинарных и тройных соединений в металлах преобладают димеры. Точное соотношение димеров и тетрамеров не поддается оценке. Поскольку в данной работе в качестве источников паров использовались растворы, то давления паров фосфора и мышьяка оценивались исходя из предположения, что их молекулы представлены преимущественно димерами.

3. Описание эксперимента

Ранее нами сообщалось о формировании твердых растворов GaAsP на подложках GaAs [4], а также GaAsSb и GaPSb на GaSb [7]. В данной работе проведен анализ предыдущих экспериментов, а также рассмотрены новые результаты.

При формировании твердых растворов GaAsP, GaAsSb и GaPSb источниками паров фосфора и мышьяка являлись растворы-расплавы бинарных (GaP) и тройных (ZnSnAs_2 , ZnSnP_2) соединений с элементами пятой группы в металлических растворителях. Растворы-расплавы находились в закрытой графитовой cassette пенального типа, в ней же располагалась пластина бинарного соединения GaAs или GaSb, в которой осуществлялось замещение атомов пятой группы. Процессы проводились в кварцевом реакторе, через который продувался водород для предотвращения окисления материалов.

Постоянное давление паров элемента пятой группы обеспечивалось за счет использования насыщенных растворов-расплавов, в которых присутствовал кристалл соединения с требуемым элементом пятой группы. В таком случае состав жидкой фазы остается постоянным в течение всего процесса и определяется только температурой.

4. Экспериментальные результаты и обсуждение

Об образовании твердого раствора можно судить по результатам исследований морфологии поверхности полученных образцов, данным вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и спектрам фотolumинесценции (ФЛ).

Зеркально-гладкая поверхность свидетельствует об отсутствии кластеров. Образование кластеров наблюдалось нами в работе [8] при получении твердых растворов GaInAsPSb эпитаксиальным методом. На поверхностях таких образцов присутствовали массивы прямоугольных упорядоченных образований размерами от 1×1.5 до 2×4 мкм, имеющих четкие визуальные границы и с составами, отличающимися от составов основной матрицы. У образцов твердых растворов $AB_{1-x}C_x$, полученных в данной работе, поверхности были зеркально-гладкими в случае концентраций внедренного компонента $x < 0.01$ и имели незначительный плавный рельеф при $0.01 < x < 0.04$, который был выражен тем ярче, чем больше содержание внедренного компонента.

Очевидно, что состав и толщина формируемых слоев тройных твердых растворов $A^{III}B^V C^V$ зависят от давления паров элемента пятой группы C^V , температуры и времени проведения процессов.

В результате процессов, проводимых при относительно низких давлениях паров фосфора, происходило изовалентное легирование в GaSb. Источником

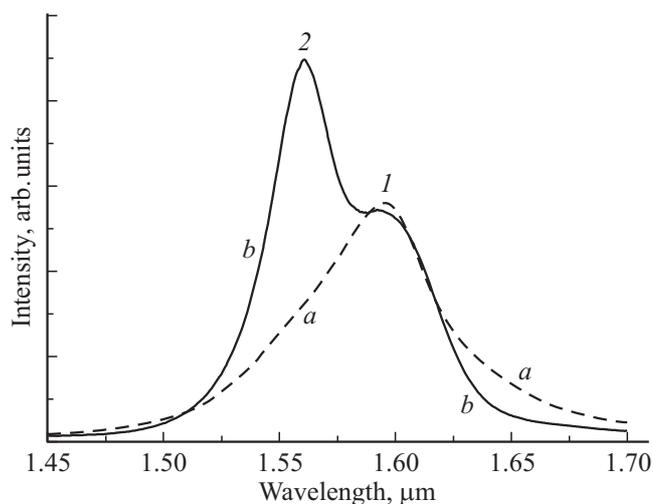


Рис. 1. ФЛ при 77 К GaSb (кривая *a*) и GaSb, обработанного в парах фосфора, полученных из насыщенного раствора Ga-GaP (кривая *b*). 1 — пик, соответствующий переходам на уровень стехиометрических дефектов, 2 — пик, соответствующий межзонным переходам.

паров фосфора в данном случае был насыщенный раствор-расплав Ga-GaP при температуре 580°C. Расчеты в приближении квазирегулярных растворов для жидкой фазы с использованием температуры плавления соединения GaP из таблицы, энтропии плавления $S_{\text{GaP}}^F = 72.4$ Дж/(моль · К) и параметра взаимодействия в жидкой фазе $\alpha_{\text{Ga-P}}(T) = 2541 - 14.19T$ Дж/моль [1] дают, что при 580°C концентрация фосфора в насыщенном растворе-расплаве составит $3.42 \cdot 10^{-5}$, а коэффициент его активности 0.26. Согласно выражению (4), давление паров фосфора составило $8 \cdot 10^{-4}$ Па.

Известно, что нелегированный GaSb имеет два вида стехиометрических дефектов:

- 1) вакансии сурьмы,
- 2) атомы галлия на месте атомов сурьмы.

Присутствие этих дефектов приводит к образованию акцепторных уровней, и, как следствие, на спектре ФЛ присутствует интенсивная примесная полоса на длине волны около 1.6 мкм (рис. 1, *a*). После обработки пластин GaSb при приведенных выше условиях в течение 5–20 мин, в спектре ФЛ появляется полоса с максимумом на длине волны 1.55 мкм, связанная с межзонными переходами (рис. 1, *b*). Подобное изменение спектра вызвано тем, что атомы фосфора занимают места вакансий сурьмы, а также вытесняют атомы галлия из подрешетки пятой группы. Указанные процессы приводят к устранению кристаллических дефектов и соответствующему изменению спектра ФЛ.

Для получения твердых растворов $\text{GaP}_x\text{Sb}_{1-x}$ с содержанием фосфора $x = 0.01$ и более необходимо обеспечить давления паров фосфора, сравнимые с теми, что создавались при получении нами твердых растворов $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. Для этого использовались растворы-расплавы Sn-GaP при 670°C. Растворимость GaP в олове

при данной температуре определялась нами методом прямого визуального наблюдения *in situ* и составила $4.5 \cdot 10^{-3}$. Парциальное давление паров фосфора, по нашим расчетам, достигало 10 Па. При данных условиях и времени обработки 30 мин, согласно данным ВИМС, концентрация фосфора в полученном твердом растворе $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ на поверхности образца составила $x = 0.04$, а глубина проникновения до 20 нм [4].

При формировании твердого раствора GaAsP на GaAs проявляется эффект широкозонного окна (ШО), который приводит к существенному возрастанию интенсивности ФЛ GaAs. Эффект ШО будет наблюдаться в том случае, когда сопряжение слоя ШО с прилегающим к нему узкозонным слоем осуществляется бездефектно. Твердый раствор $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ во всем диапазоне составов x имеет параметр решетки, меньший, чем у GaAs, при этом несоответствие параметров решеток (НПР) данных материалов тем больше, чем больше x . Так, согласно закону Вегарда, для $x = 0.04$ величина НПР составляет $-1.5 \cdot 10^{-3}$. Известно, что при толщинах слоев 10–50 нм и малых величинах НПР (до $2 \cdot 10^{-3}$) слой упруго деформирован и сопряжен с прилегающим слоем бездефектно. При больших толщинах происходит релаксация напряжений с образованием дислокаций несоответствия (ДН), являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, которые снижают интенсивность ФЛ. При фиксированных давлении паров фосфора и температуре обработки пластин GaAs толщины и состав полученных слоев GaAsP зависят от времени обработки. При длительном времени обработки, за счет возрастания толщин слоев и содержания фосфора в них, появляются ДН, и интенсивность ФЛ, достигнутая за счет эффекта ШО, уменьшается [4]. У образцов, выдержанных в парах фосфора менее 20 мин, происходило возрастание интенсивности ФЛ в 25 раз по сравнению с интенсивностью ФЛ контрольной необработанной пластины. У образцов, выдержанных в парах фосфора более 20 мин, интенсивность ФЛ уменьшалась по сравнению с достигнутой. У образцов, обработанных в течение 1 ч и более, ФЛ не наблюдалась.

Полученные в [4] результаты учитывались нами для получения твердых растворов $\text{GaP}_x\text{Sb}_{1-x}$ с содержанием фосфора $x = 0.01$ и более. В [7] при обработке пластин GaSb:Te(100) при 580°C в качестве источников паров фосфора использовались ненасыщенные растворы-расплавы Sn-ZnSnP₂ с содержанием фосфора в жидкой фазе до 0.05 атомных долей, что, по нашим оценкам, обеспечивало величину давления паров фосфора порядка 10^3 Па. При использовании раствора-расплава Sn-ZnSnP₂, содержащего 0.04 атомных долей фосфора и обработке в течение 30 мин, был получен твердый раствор $\text{GaP}_x\text{Sb}_{1-x}$ с $x = 0.8$ у поверхности. При этом твердый раствор формировался на глубине до 1200 нм (рис. 2).

Известно, что твердые растворы $\text{GaP}_x\text{Sb}_{1-x}$ с составами x в интервале 0.2–0.8 не могут существовать из-за обширной области несмешиваемости. Также при та-

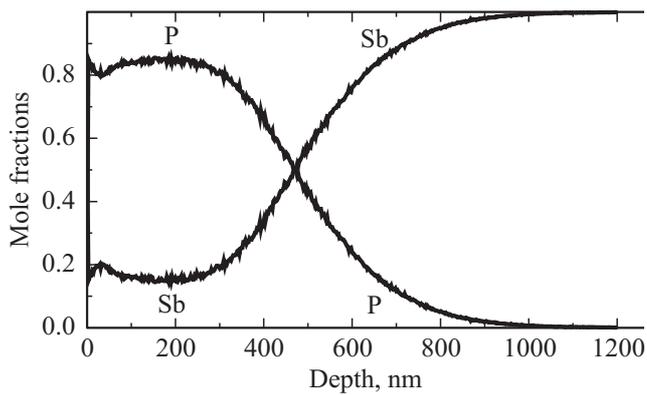


Рис. 2. Измеренное методом ВИМС распределение P и Sb по толщине структуры GaPSb/GaSb.

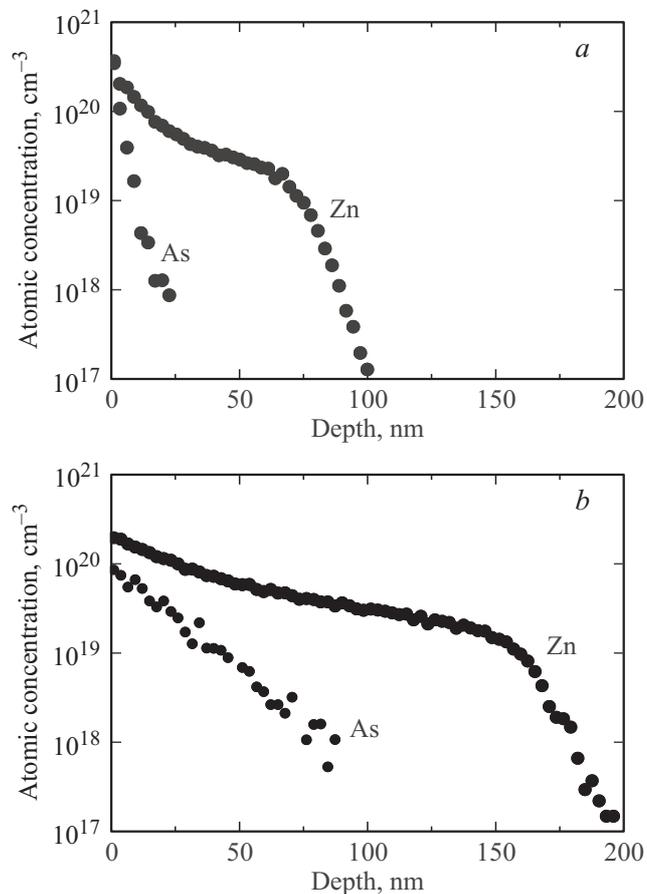


Рис. 3. Измеренное методом ВИМС распределение мышьяка и цинка по толщине образцов GaAsSb/GaSb, полученных при высоких давлениях паров мышьяка и малом времени выдержки (a) и низких давлениях паров мышьяка и длительном времени выдержки (b).

ких высоких концентрациях фосфора существенна роль ДН, поскольку величина НПР для $\text{GaP}_{0.8}\text{As}_{0.2}$ с GaSb согласно закону Вегарда составляет $-8 \cdot 10^{-2}$. Тем не менее когерентная потенциальная энергия деформации действует стабилизирующим образом на термодинами-

чески неустойчивый твердый раствор [9]. Ранее нами была продемонстрирована возможность получения деформированных слоев твердых растворов GaInAsSb с составами в области несмешиваемости [10, 11]. Обязательным условием стабильности таких растворов является наличие деформации растяжения, что обеспечивается при отрицательной величине НПР. При этом надо иметь в виду, что для предотвращения появления ДН, снимающих упругое напряжение, толщины слоев не должны превышать 50 нм.

В нашем случае возможность образования слоя твердого раствора $\text{GaP}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ существенной толщины (1200 нм) может быть объяснена тем, что твердый раствор формируется за счет изовалентного замещения в уже существующей кристаллической решетке. Поэтому, несмотря на появление ДН, упругая деформация, действующая стабилизирующим образом, сохраняется. О наличии ДН свидетельствует снижение в 7 раз интенсивности ФЛ данного образца по сравнению с интенсивностью ФЛ исходной пластины GaSb.

В случаях, когда пластины GaSb выдерживались в парах фосфора, полученных из растворов $\text{ZnSnP}_2\text{-Sn}$ с содержанием фосфора в 3–5 раз меньшим, то у образцов GaSb с ШО GaPSb наблюдалось не уменьшение, а увеличение интенсивности ФЛ до 5 раз. При этом следует учитывать, что одновременное легирование образца GaSb цинком, который также испаряется из растворов $\text{ZnSnP}_2\text{-Sn}$, снижает интенсивность ФЛ.

На поверхностях пластин GaSb формировались также твердые растворы GaAsSb. При 580°C относительно высокие значения давлений паров As достигались путем использования растворов-расплавов Sn-ZnSnAs_2 за счет высоких концентраций растворенного мышьяка. Так, при содержании 0.05 атомных долей мышьяка в жидкой фазе давление паров мышьяка, по нашим оценкам, составляло порядка 10 Па. При обработке GaSb в парах As, полученных из раствора-расплава Sn-ZnSnAs_2 , содержащего 0.01 атомных долей мышьяка в течение 15 мин, концентрация мышьяка у поверхности образца $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}/\text{GaSb}$ достигала $x = 0.020$ ($3.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), а глубина, на которой концентрация мышьяка уменьшалась до 10^{18} см^{-3} , составляла 20 нм (рис. 3, a).

В случаях, когда раствор Sn-ZnSnAs_2 содержал меньшее количество мышьяка (около 0.001 атомных долей), при большем времени обработки (30 мин), концентрация мышьяка на поверхности образца составляла $x = 0.005$ ($8.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), при этом ее уменьшение до величины 10^{18} см^{-3} происходило на глубине около 100 нм (рис. 3, b).

5. Заключение

В данной работе продемонстрирована возможность формирования тройных твердых растворов GaAsP,

GaAsSb и GaPSb в приповерхностных областях кристаллических пластин GaAs и GaSb за счет замещения в них атомов пятой группы. Продемонстрировано, что концентрации фосфора в GaPSb существенно зависят от давления паров фосфора, поставляемых к поверхности GaSb. Показана перспективность такого подхода для получения ШО на поверхностях приборных структур.

Авторы работы выражают свою глубокую благодарность коллегам из ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН: Б.Я. Беру и Д.Ю. Казанцеву за измерения методом ВИМС и Ф.Ю. Солдатенкову за предоставленные образцы GaAs.

Проект выполнен при финансовой поддержке субсидии молодым ученым, молодым кандидатам наук вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, в соответствии с распоряжением Комитета по науке и высшей школе от 30.07.2013 № 59.

Список литературы

- [1] М.Б. Паниш, М. Илегемс. *Материалы для оптоэлектроники. Сб. статей* (М., Мир, 1979) гл. 2, с. 54.
- [2] G.V. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **27**, 21 (1974).
- [3] В.П. Васильев, Ж.-К. Гашон. *Неорг. Матер.*, **42**, 1293 (2006).
- [4] В.И. Васильев, Г.С. Гагис, В.И. Кучинский, В.П. Хвостиков, Е.П. Марухина. *ПЖТФ*, **39** (10), 49 (2013).
- [5] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991) с. 255–265.
- [6] A.S. Jordan. *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1), 123 (1972).
- [7] V.I. Vasil'ev, G.S. Gagis, K.K. Soboleva, V.I. Kuchinskii. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **572**, 012033 (2014).
- [8] G.S. Gagis, V.I. Vasil'ev, A.G. Deryagin, V.V. Dudelev, A.S. Maslov, R.V. Levin, B.V. Pushnyi, V.M. Smirnov, G.S. Sokolovskii, G.G. Zegrya, V.I. Kuchinskii. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 125 026 (2008).
- [9] J.W. Cahn. *Acta Metall.*, **9**, 795 (1961).
- [10] V.I. Vasil'ev, I.P. Nikitina, V.M. Smirnov, D.N. Tretyakov. *Mater. Sci. Eng. B*, **66** (1–3), 67 (1999).
- [11] В.И. Васильев, Д. Ахмедов, А.Г. Дерягин, В.И. Кучинский, И.П. Никитина, В.М. Смирнов, Д.Н. Третьяков. *ФТП*, **33**(9), 1134 (1999). [V.I. Vasil'ev, D. Akhmedov, A.G. Deryagin, V.I. Kuchinskii, I.P. Nikitina, V.M. Smirnov, D.N. Tretyakov. *Semiconductors*, **33** (9), 1034 (1999)].

Редактор Т.А. Полянская

Formation of A^{III}B^V ternary solid solutions on GaAs and GaSb plates by solid-state substitution reactions

V.I. Vasil'ev^{*+}, G.S. Gagis^{*}, V.I. Kuchinskii^{*•}, V.G. Danil'chenko^{*}

^{*} Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

⁺ St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

[•] St. Petersburg State Polytechnic University, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The processes of A^{III}B^V ternary solid solutions ultrathin layers formation by delivering fifth group elements vapors to GaAs and GaSb semiconductor plates in near-surface region of which solid-state substitution reactions take place are considered. Current way allows formation of defectless GaAs_{1-x}P_x, GaAs_xSb_{1-x} and GaP_xSb_{1-x} layers with 10–20 nm thicknesses and containing embedded components *x* up to 0.04.