07

Формирование твердых растворов InPAs методом твердофазного замещения

© Г.С. Гагис, В.И. Кучинский, Д.Ю. Казанцев, Б.Я. Бер, М.В. Токарев, В.И. Васильев

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: gsgagis@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 25 ноября 2025 г.
Принято к публикации 29 ноября 2025 г.

Исследованы образцы, полученные методом твердофазного замещения элементов пятой группы мышьяком в InP и фосфором в InAs в течение $\tau = 30$ и 70 min при температурах $t = 585$ и 655 °C. Согласно данным вторичной ионной масс-спектрометрии, элементы пятой группы проникали на глубину до 100 nm, для InP количество и глубина проникновения мышьяка при одинаковых τ и t имели различия при разных типах легирования подложек.

Ключевые слова: твердофазное замещение, арсенид индия, фосфид индия, диффузия цинка, вторичная ионная масс-спектрометрия.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.06.62465.20554

При изготовлении оптоэлектронных приборов, таких как фотоэлектрические преобразователи на основе GaAs и GaSb, остается актуальным метод создания $p-n$-перехода за счет диффузии акцепторной примеси Zn из паровой фазы в пластину n-$A^{III}B^{V}$ [1]. Ранее нами было показано, что аналогичным методом можно проводить твердофазное замещение элементов пятой группы B^{V} в пластине $A^{III}B^{V}$ другими элементами пятой группы C^{V}, обеспечивая формирование приповерхностного слоя твердого раствора и тем самым получение гетероструктуры $A^{III}B^{V}_{1-x}C^{V}_{x}/A^{III}B^{V}$ [2]. Одновременно с твердофазным замещением можно проводить диффузию легирующей примеси D^{II} (Zn или Cd), тогда для создания $p-n$-перехода следует использовать пластину $A^{III}B^{V}$ n-типа. Источником легирующих примесей D^{II} и элементов пятой группы C^{V} могут служить растворы-расплавы, включающие эти компоненты, при этом удобно использовать растворы-расплавы вида $Sn-D^{II}E^{IV}C^{V}_{2}$.

Основные факторы, влияющие на распределение замещающих компонентов C^{V} и диффундирующей легирующей примеси в исходной пластине $A^{III}B^{V}$, — это температура проведения процесса t, время выдержки τ и давление паров замещающего компонента P_{C}, которое существенно зависит от t и атомной доли компонента C^{V} в растворе-расплаве x^{L}_{C}. Также немалую роль играют качественный и количественный состав раствора-расплава, химическая природа исходной пластины $A^{III}B^{V}$ и замещающего элемента C^{V}, о чем более подробно мы писали в [2]. В целом процессы, происходящие при твердофазном замещении, зависят от довольно большого количества различных факторов и не могут быть с достаточной точностью описаны теоретически, поэтому для успешного изготовления приборных структур необходимы соответствующие экспериментальные исследования.

В настоящей работе исследовалось твердофазное замещение фосфора мышьяком в пластинах InP(001) и мышьяка фосфором в InAs(001). В таблице приведены отличия в условиях получения исследованных в настоящей работе образцов: тип материала $A^{III}B^{V}$ и объемная концентрация свободных электронов n в исходных пластинах, а также индивидуальные условия технологического процесса. Перед процессом твердофазного замещения поверхность пластин подвергалась анодному окислению, после чего окисел снимался в H_2O:HF (7:1). Процессы твердофазного замещения проводились в нагреваемом кварцевом реакторе в атмосфере водорода. Исходные пластины $A^{III}B^{V}$ помещались в одну из камер в закрытой графитовой кассете, а в других камерах размещались растворы-расплавы, служащие источником паров элементов пятой группы C^{V} и легирующей примеси D^{II}, при этом все камеры в кассете сообщались между собой.

На рис. 1, *a* представлены результаты измерений методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) образцов, полученных при $\tau = 30$ min и $t = 585$ °C. Как можно видеть, количество фосфора, встроившегося в пластины InAs (кривые *3*, *4* на рис. 1, *a*), при выбранных условиях на два порядка выше количества мышьяка, встроившегося в InP (кривые *1*, *2* на рис. 1, *a*), что вполне объяснимо, если учесть различие в давлениях паров фосфора и мышьяка во время соответствующих технологических процессов. Согласно оценке, сделанной нами в [3] на основе справочных данных [4,5], давление паров фосфора на два порядка больше давления паров мышьяка для величин t и x^{L}_{C}, близких к тем, при которых были получены образцы № 1–4 в настоящей работе. За счет повышения температуры t, времени выдержки τ и атомной доли мышьяка в жидкой фазе x^{L}_{C} (см. таблицу) для образца № 5 на основе InP удалось увеличить количество мышьяка x в приповерхностном

Условия технологических процессов получения образцов на основе исходных пластин $A^{III}B^{V}$

Номер образца	Исходная пластина $A^{III}B^{V}$		Индивидуальные условия технологического процесса				
	Материал пластины	n, cm^{-3}	Замещающие элементы	t, °C	τ, min	Раствор-расплав	x_C^L
1 (SPR117) 2 (SPR118)	InP:S InP:Te	$\sim 10^{18}$ $\sim 10^{18}$	Cd+As	585	30	Sn−$CdGeAs_2$	0.05
3 (SPR116)	InAs:Sn	$\sim 10^{18}-10^{19}$	Cd+P	585	30	Sn−$CdGeP_2$	0.08
4 (SPR119)	InAs:Sn	$\sim 10^{18}-10^{19}$	Cd+Zn+P	585	30	Sn−$CdGeP_2$ Sn−Zn_3P_2	0.08 0.05
5 (SPR193)	InP:Fe		As	655	70	Sn−InAs	0.16

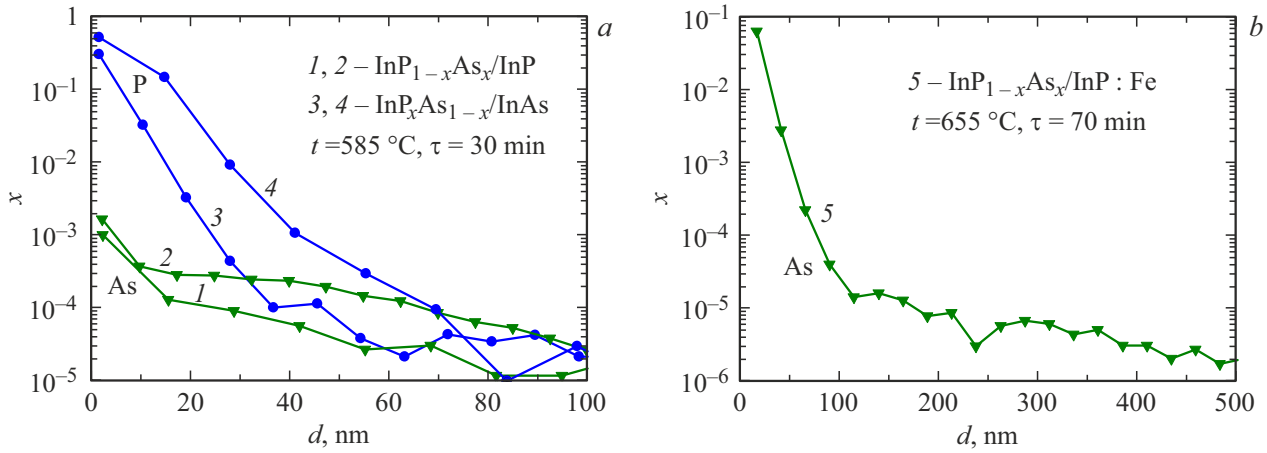


Рис. 1. Профили распределения замещающих элементов пятой группы по глубине d для образцов № 1−4 (a) и № 5 (b). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

слое сформировавшегося твердого раствора $InP_{1-x}As_x$ как минимум на порядок (рис. 1, b).

Образцы № 1 и 2 на основе пластин InP были получены в ходе одного технологического процесса и находились в одной камере графитовой кассеты, т.е. t, τ и P_C для них были одинаковы. Однако исследования методом ВИМС показали различия в распределении мышьяка (рис. 1, a) и кадмия (рис. 2, a). Эти различия могут быть объяснены разницей в свойствах исходных пластин InP, которые в нашем случае легированы разными донорными примесями (см. таблицу).

Для образцов № 3 и 4 на основе пластин InAs, взятых из одной партии, различие в распределении встроившегося фосфора (рис. 1, a) может быть связано с различием в условиях проведения технологических процессов: в случае образца № 3 использовался только один раствор-расплав, а в случае образца № 4 было два разных раствора-расплава, находящихся в различных камерах (см. таблицу), один из них служил источником паров Zn. Как видно из рис. 2, b, профиль распределения Cd на расстоянии 20 nm от поверхности для образцов № 3 и 4 имеет схожий характер, но на глубине более 20 nm в образце № 4 методом ВИМС Cd нами обнаружен не был. На рис. 2, c показан профиль распределения Zn по толщине образца № 4. Видно, что Zn проникает на значительную глубину (до 1.2 μm), что характерно для данного химического элемента. Полученные таким образом в пластинах InAs приповерхностные слои твердых растворов InP_xAs_{1-x} по своим толщинам и значениям ширины запрещенной зоны E_g (согласно расчетам на основе [6], их $E_g = 0.5-0.7$ eV) подходят на роль широкозонного оптического окна для фотоприемника на основе материала InAs, у которого $E_g = 0.354$ eV.

Полученные результаты показали, что для формирования приповерхностных областей твердых растворов $InP_{1-x}As_x$ в пластинах InP с $x \sim 0.1$ на глубинах $d = 20-40$ nm необходима температура не менее 655 °C, повышенное содержание мышьяка в растворе-расплаве, служащем его источником ($x_{As}^L \sim 0.16$), а также длительное время выдержки (около часа). Приповерхностные слои твердых растворов InP_xAs_{1-x} с x до 0.2−0.4 в пластинах InAs на глубинах до 20 nm

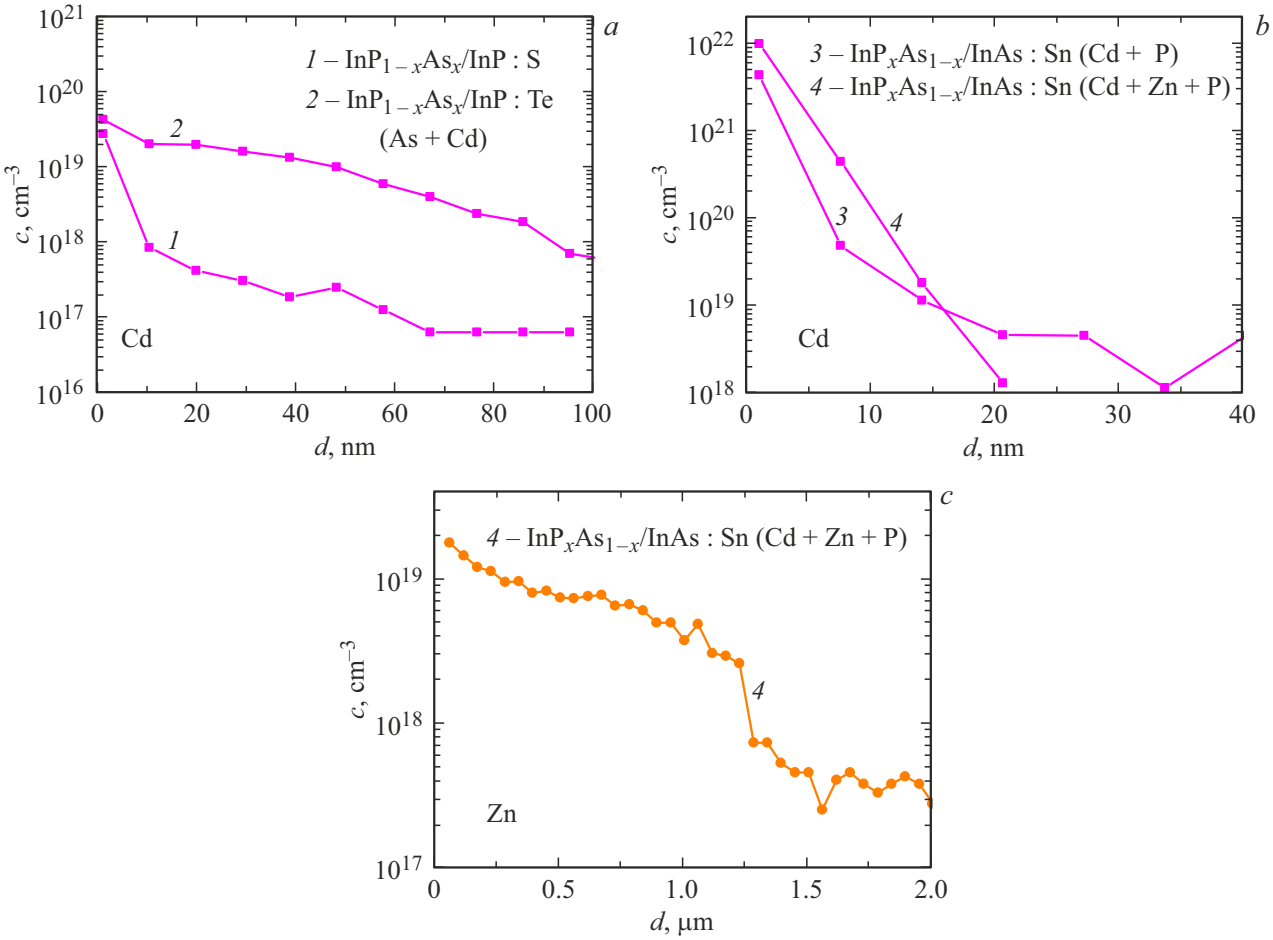


Рис. 2. Зависимость объемной концентрации c легирующих примесей от глубины d для Cd в образцах № 1, 2 на основе InP разного типа легирования (a), для Cd в образцах № 3, 4 на основе InAs:Sn (b) и для Zn в образце № 4 на основе InAs:Sn (c). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

могут формироваться при более низких температурах (около 585 °C), при вдвое меньших временах выдержки и при более низком содержании фосфора в растворе-расплаве ($x_P^L = 0.05–0.07$).

Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность Ю.К. Ундалову за предоставление материалов тройных соединений $D^{II}E^{IV}C_2^V$.

Финансирование работы

Исследования методом ВИМС проводились с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемого Министерством науки и высшего образования России.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, М.В. Нахимович, М.З. Шварц, ФТП, **55** (10), 956 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.10.51454.9686 [V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, O.A. Khvostikova, M.V. Nakhimovich, M.Z. Shvarts, Semiconductors, **55**, 840 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621100134].

[2] В.И. Васильев, Г.С. Гагис, В.И. Кучинский, В.Г. Данильченко, ФТП, **49** (7), 984 (2015). https://journals.ioffe.ru/articles/41976 [V.I. Vasil'ev, G.S. Gagis, V.I. Kuchinskii, V.G. Danil'chenko, Semiconductors, **49**, 962 (2015). DOI: 10.1134/S1063782615070234].

[3] Г.С. Гагис, В.И. Кучинский, Д.Ю. Казанцев, Б.Я. Бер, М.В. Токарев, В.П. Хвостиков, М.В. Нахимович, А.С. Власов, В.И. Васильев, Письма в ЖТФ, **48** (21), 3 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.21.53702.19304 [G.S. Gagis, V.I. Kuchinskii, D.Yu. Kazantsev, B.Ya. Ber, M.V. Tokarev, V.P. Khvostikov, M.V. Nakhimovich, A.S. Vlasov, V.I. Vasil'ev, Tech. Phys. Lett., **48** (11), 1 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.11.54876.19304].

[4] A. Smits, S.C. Bokhorst, Z. Phys. Chem., **91U** (1), 249 (1916). DOI: 10.1515/zpch-1916-9114
[5] B.E. Poling, G.H. Thomson, D.G. Friend, R.L. Rowley, W.V. Wilding, in *Perry's chemical engineers' handbook*, ed. by D.W. Green, R.H. Perry, 8th ed. (The McGraw-Hill Companies, Inc., N.Y., 2008), section 2.
[6] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys., **89** (11), 5815 (2001). DOI: 10.1063/1.1368156