

07

Получение наноразмерных слоев твердых растворов GaAsP на GaAs за счет твердофазных реакций замещения

© В.И. Васильев, Г.С. Гагис, В.И. Кучинский,
В.П. Хвостиков, Е.П. Марухина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: galina.gagis@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 января 2013 г.

Предложена методика формирования наноразмерных слоев твердых растворов GaAsP на поверхностях полупроводниковых кристаллов GaAs за счет реакций твердофазного замещения. Продемонстрирован эффект широкозонного окна, проявляющийся в возрастании интенсивности фотолуминесценции обработанных пластин до 25 раз при 300 К.

Для изготовления полупроводниковых структур с наноразмерными областями в настоящее время главным образом используется метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и осваивается метод газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) [1]. Обе эти технологии являются достаточно дорогостоящими. Для промышленного производства фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе GaAs актуально удешевление технологий изготовления. В настоящее время для ФЭП, изготавливаемых за счет создания в пластине GaAs $p-n$ -перехода методом диффузии цинка из газовой фазы, достигнуты достаточно высокие значения КПД — до 20–25% [2]. Дополнительное повышение эффективности ФЭП можно осуществить за счет изготовления на его поверхности так называемого „широкозонного окна“ (ШО), прозрачного для преобразуемого излучения и сопряженного с основным кристаллом изоморфно и бездефектно. Благодаря ШО существенно подавляются процессы безызлучательной рекомбинации, связанные с поверхностными состояниями. Достаточно дешевым методом изготовления ШО является технология жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), позволяющая нанести широкозонный слой GaAlAs на поверхность GaAs [3].

В данной работе предложена технология формирования наноразмерных слоев тройных твердых растворов GaAsP за счет замещения атомов As атомами P, поставляемыми из газовой фазы. Фосфор поступает на поверхность полупроводниковых кристаллов в виде молекул P₂ и P₄, соотношение количества которых зависит от способа получения пара: в случае возгонки чистого фосфора преобладают тетрамеры, в случае испарения из раствора — димеры.

В данной работе источником паров фосфора являлись насыщенные растворы GaP в Sn. Используемые полупроводниковые пластины представляли собой подложку GaAs, на которой методом ЖФЭ был выращен нелегированный эпитаксиальный слой GaAs толщиной около 50 μm. Растворы и пластины GaAs располагались в закрытой графитовой кассете пенального типа, процесс проводился при 650–670°С в кварцевом реакторе в атмосфере водорода. Давление фосфора над растворами, согласно нашим оценкам, сделанным с учетом активности фосфора в использованном растворе и давления насыщенного пара при температуре проведения процесса, имело порядок 10 Па. В процессе формирования наноразмерного слоя на нагретой поверхности полупроводникового кристалла происходит обратимая реакция разложения димеров и тетрамеров фосфора на атомы, которые затем диффундируют в приповерхностный слой GaAs и замещают атомы мышьяка, поскольку энергия связи Ga–P больше, чем таковая у связи Ga–As. Ширина запрещенной зоны твердых растворов GaAsP увеличивается с увеличением содержания фосфора, таким образом, слой GaAsP на полупроводниковом материале GaAs может играть роль ШО. В данной работе эффект ШО подтверждается увеличением интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) у образцов GaAs со сформированными на поверхностях слоями GaAsP по сравнению с ФЛ контрольных образцов GaAs без ШО.

Чем выше концентрация фосфора в GaAsP, тем больше несоответствие параметров решеток (НПР) у кристаллических структур GaAsP и GaAs. При малых толщинах слой GaAsP может быть упругодеформирован и сопряжен с кристаллической решеткой GaAs относительно бездефектно. В предыдущих исследованиях на основе анализа рентгеновских кривых качания образцов с резкими гетеропереходами [4] нами экспериментально было установлено, что при абсолютных величинах НПР 10^{-3} – 10^{-2} слой твердого раствора находится в упругодеформированном состоянии в том случае, если его толщина не превышает 50 nm.

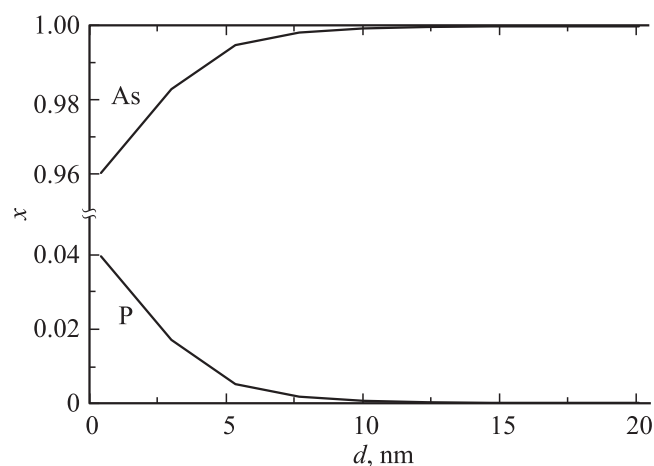


Рис. 1. Измеренное методом ВИМС распределение компонентов по толщине d структуры $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaAs}$, полученной посредством обработки GaAs в парах фосфора, поставляемых в течение 28 min при 670°C .

В данной работе, согласно нашим оценкам на основе данных измерений методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), толщины полученных слоев не превышали 60 nm. Как показал анализ данных ВИМС, концентрация фосфора в сформированном слое экспоненциально уменьшается от поверхности в глубь образца, что должно способствовать снижению тенденции образования дефектов кристаллической структуры. Данные ВИМС для образца GaAs , обработанного в парах фосфора в течение 28 min, показаны на рис. 1. Как можно видеть, на внешней поверхности слоя GaAsP атомные доли фосфора в подрешетке пятой группы составляют 4%, что соответствует НПР $1.5 \cdot 10^{-3}$, толщина слоя менее 20 nm, что должно соответствовать упругодеформированному состоянию.

Плавное изменение параметра решетки и малые толщины полученных слоев GaAsP делают затруднительным исследование при помощи рентгеновских кривых качания, поэтому в работе влияние эффектов, связанных с толщинами и составом формируемых слоев, исследовалось посредством изучения зависимости интенсивности ФЛ от времени обработки пластины GaAs в парах фосфора. Очевидно, что количество

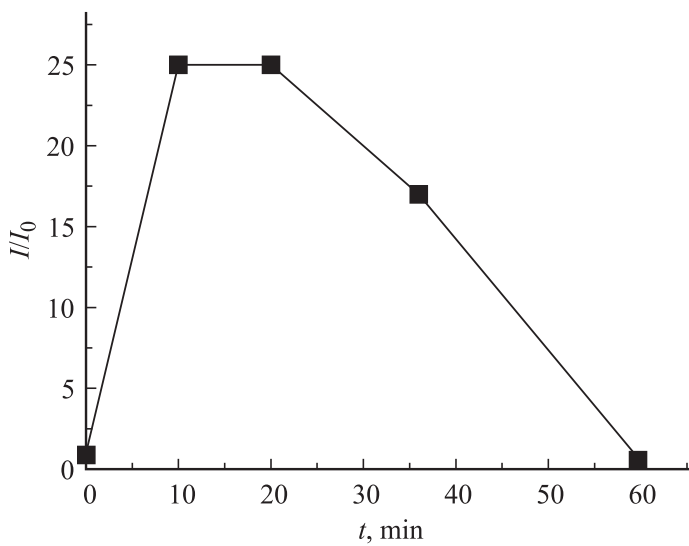


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности ФЛ I обработанных образцов к интенсивности ФЛ I_0 контрольного необработанного образца при 300 К от времени обработки t .

атомов фосфора, поступивших на поверхность кристалла, и глубина их проникновения будут зависеть от давления паров фосфора и времени проведения процесса. При использовании ненасыщенных растворов давление паров фосфора определяется концентрацией фосфора в растворе и температурой. В случае, если источником паров фосфора является насыщенный раствор, как в данной работе, давление паров фосфора определяется только температурой. На рис. 2 показана зависимость интенсивности ФЛ от времени обработки GaAs в парах фосфора, полученных из насыщенного раствора GaP–Sn при температуре 670°С.

Как видно, при временах обработки 10–20 min удалось достичь увеличения интенсивности ФЛ примерно в 25 раз по сравнению с интенсивностью ФЛ необработанной контрольной пластины GaAs. Подобный эффект повышения интенсивности ФЛ (в 3.5 раза) наблюдался при термообработке поверхности GaAs фосфиновой плазмой [5]. При обработке GaAs в парах фосфора более 20 min, интенсивность ФЛ снижалась по сравнению с максимально достигнутой.

Результаты данной работы показывают, что, подбирая оптимальные условия проведения процесса обработки пластин GaAs в парах фосфора, возможно получить на их поверхности наноразмерные слои GaAsP, играющие роль ШО и способствующие возрастанию интенсивности ФЛ. Предложенный метод является достаточно простым (с аппаратурной точки зрения) и дешевым способом создания наноразмерных областей на пластинах полупроводниковых кристаллов.

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 20.09.2012 № 57.

Список литературы

- [1] Крыса А.Б., Roberts, J.S., Ревин Д.Г., Kennedy K., Wilson L.R., Coclburn J.W. // Тезисы докладов Симпозиума „Полупроводниковые лазеры: физика и технология“. Санкт-Петербург, 5–7 ноября 2008 г. С. 15.
- [2] Андреев В.М., Хвостиков В.П., Ларионов В.Р., Румянцев В.Д., Палеева Е.В., Шварц М.З. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 9. С. 1070–1072.
- [3] Андреев В.М., Воднев А.А., Ларионов В.Р., Пруцких Т.П., Румянцев В.Д., Расулов К.Я., Хвостиков В.П. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 4. С. 597–600.
- [4] Vasil'ev V.I., Nikitina I.P., Smirnov V.M., Tretyakov D.N. // Materials Science and Engineering. B. 1999. V. 66. N 1–3. P. 67–69.
- [5] Sugino T., Nozu S., Nakajima S. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 2999–3001.