

УДК 621.315.592

## О влиянии сегрегации на состав твердого раствора $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ в методе жидкофазной эпитаксии

© Ю.Ф. Бирюлин<sup>†</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 июня 2002 г. Принята к печати 19 июня 2002 г.)

Проведен анализ физических и физико-химических процессов, способных приводить к появлению градиента состава жидкой фазы при эпитаксии пленок твердого раствора  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Показано, что доминирующим механизмом в этом случае является гравитационная ликвация.

При получении твердых растворов на основе GaAs вводимая минорная компонента обладает большим или меньшим атомным весом по сравнению с аналогичными параметрами атомов матрицы (Ga и As). При жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) твердых растворов на основе GaAs это обстоятельство может послужить причиной появления гравитационного профиля состава раствора–расплава по высоте. Кроме того, нельзя не учитывать влияния сегрегационных эффектов, происходящих вследствие существенной неравновесности между жидкой и газовой фазами в процессе насыщения раствора–расплава.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния гравитации и сегрегации при ЖФЭ пленок  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  из растворов–расплавов в галлии при различном содержании сурьмы.

Ростовые опыты осуществлялись на установке ЖФЭ „Сплав-4“ с тепловой натриевой трубой. Радиальные и продольные вариации температуры в использовавшейся тепловой зоне реактора (длина  $L = 300$  мм, диаметр 80 мм) не превышали  $0.1^\circ\text{C}$ . Графитовая кассета имела трехэтажное (по вертикали) размещение трех подложек GaAs ориентации (111) с расстоянием между ними по 8 мм. Собственно столб жидкой зоны высотой 30 мм (открытая площадь  $10 \times 15 \text{ мм}^2$ ) выдерживался в графитовой кассете в атмосфере проточного высокочистого водорода при потоке 8 л/ч в течение 1.5 ч при температуре  $800^\circ\text{C}$ . После этого раствор–расплав разделялся путем перемещения слайдеров на три узких зоны толщиной по 2 мм и наносился на подложки. Оставшаяся неиспользованная часть столба раствора–расплава сливалась в свободную ячейку графитовой кассеты. Процесс роста эпитаксиальных слоев на подложках методом ЖФЭ проводился по стандартной методике. Номера 1, 2 и 3 серий образцов обозначают нижний, средний и верхний этажи размещения подложек в кассете соответственно (табл. 1).

Определение содержания сурьмы в эпитаксиальных слоях  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  проводилось методом фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре. Точность определения положения максимума линии ФЛ составляла  $\pm 1 \text{ мэВ}$ . Использовалась зависимость ширины запре-

щенной зоны от состава твердого раствора  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  из работы [1]. Результаты измерений приведены в табл. 1. В трех сериях опытов столб жидкой зоны в системе Ga–As–Sb формировался для трех различных фиксированных навесок раствора–расплава.

Видно, что во всех трех сериях опытов содержание сурьмы ( $x$ ) в эпитаксиальных слоях, полученных на нижнем (первом) этаже кассеты, превышает ее концентрацию в кристаллизовавшихся слоях верхних этажей. Относительное изменение состава эпитаксиальных слоев ( $\Delta x/x$ ) в серии изменяется от 2% (серия 1) до 3.4% (серия 3) и проявляет тенденцию к росту по мере увеличения среднего содержания сурьмы в твердой фазе.

Обратимся теперь к процессам, происходящим в растворе–расплаве при гомогенизации (насыщении жидкой фазы в течение 1.5 ч при фиксированной температуре). Поскольку столб раствора–расплава, размещенного в графитовой кассете, при насыщении не закрывался сверху, то, очевидно, происходило испарение его легколетучих компонент в газовую фазу реактора. В системе Ga–As–Sb легколетучими являются мышьяк и сурьма. Давление паров мышьяка над твердой фазой As имеет низкий коэффициент испарения по сравнению с давлением его паров над жидким мышьяком [2]. Расчетное давление паров мышьяка для температур 800 и  $850^\circ\text{C}$  составляет 26 и 42 мм рт.ст. соответственно. В этой области температур он испаряется в молекулярном ( $\text{As}_2$ ) и атомарном (As) виде [2]. Это согласуется по порядку величины с давлением паров мышьяка в атмосфере водорода над расплавом Ga–As [3] и над подложкой GaAs (100) [4]. Давление паров сурьмы при тех же температурах на порядок ниже давления паров мышьяка [2]. В таком случае открытая поверхность и приповерхностная область столба раствора–расплава должны сильнее обедняться мышьяком по сравнению с сурьмой. Если перемешивание As и Sb в жидкой фазе и их диффузия из нижних слоев столба при гомогенизации не успевают нивелировать процесс испарения, то отношение концентраций мышьяка и сурьмы ( $N_{\text{As}}/N_{\text{Sb}}$ ) в верхнем слое раствора–расплава должно изменяться в сторону избытка Sb. Это приводило бы при росте пленки из верхней части столба раствора–расплава к обогащению твердой фазы сурьмой.

<sup>†</sup> E-mail: biryulin@mail.ioffe.ru

**Таблица 1.** Состав твердой фазы эпитаксиальных слоев  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  для трех серий технологических экспериментов с различным содержанием Sb в жидкой фазе

Номер серии	Номер образца (этажа в кассете)	Положение максимума линии ФЛ, эВ	Содержание сурьмы, $x$	Относительное изменение состава, %
1	3	1.269	0.091	2.17
	2	1.267	0.092	
	1	1.264	0.093	
2	3	1.199	0.133	2.96
	2	1.196	0.135	
	1	1.194	0.137	
3	3	1.138	0.174	3.40
	2	1.135	0.176	
	1	1.129	0.180	

На опыте наблюдается обратная ситуация: в нижнем (первом) этаже выросший слой обогащен сурьмой по сравнению с верхними образцами. Такая ситуация может реализоваться в том случае, если работа сил гравитации не компенсируется полностью процессами, происходящими при гомогенизации жидкой фазы.

Другой, независимый от первого, подход основан на физических причинах, связанных с поверхностной сегрегацией в системе «жидкая фаза»–«газообразная фаза». Он обычно включает в себя несколько критериев [5]. В нашем случае наиболее подходящими для рассмотрения являются два: критерии минимума энергии поверхностного натяжения и минимума поверхностной энергии. Они сводятся к тому, что на поверхности раствора–расплава в избытке будут скапливаться те элементы, которые имеют минимальное поверхностное натяжение и минимальную поверхностную энергию. В табл. 2 приведены соответствующие физические характеристики элементов, составляющих раствор–расплав. Видно, что и с учетом этих факторов отношение поверхностных концентраций As и Sb также склоняется в пользу избытка сурьмы в приповерхностной области раствора–расплава, т.е. к избытку Sb в верхнем этаже эпитаксиальной структуры.

Термодинамический подход также указывает на противоборство двух факторов: диффузионного ( $D \propto \exp(-W/kT)$ ), приводящего к увеличению энтропии системы, и гравитационного ( $\eta \propto T \exp(W/kt)$ ), ее снижающего ( $D$  — коэффициент диффузии,  $W$  — энер-

гия активации,  $\eta$  — коэффициент динамической вязкости,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана). Добавим к этому, что, как известно, коэффициент диффузии снижается при переходе от однокомпонентной системы к многокомпонентной, а в последнем случае он снижается с увеличением доли минорной компоненты. Иными словами, после 1.5-часового насыщения и гомогенизации раствора–расплава под действием гравитации сохраняется градиент концентрации сурьмы в вертикальной жидкой фазе. Это приводит к заметному (до нескольких процентов) различию в составах твердой фазы образцов, выращенных из трех зон столба раствора–расплава высотой до 30 мм, для случая  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Это обстоятельство использовалось нами при получении полупроводниковых фотокатодных структур типа  $\text{GaAs}/\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  с отрицательным электронным средством и с узкой полосой спектральной чувствительности [6] для точного попадания в заданную длину волны селекции.

Аналогичный эффект, названный гравитационной ликвацией, наблюдался при плавлении поликристаллического  $\text{CdHgTe}$  для последующего получения монокристаллов [7]. И в этом случае более тяжелый компонент (теллурид кадмия) собирался в нижней части контейнера, и слиток оказывался не одинакового состава по длине. Требуемый состав по кадмию получался только в узкой части слитка.

Отсутствие наблюдавшегося нами гравитационного эффекта в работе [8] при изовалентном легировании GaAs висмутом в системе Ga–As–Bi может быть обусловлено рядом причин, основная из которых — больший (по отношению к Ga и As) атомный вес металла — растворителя Bi, что приводило к отсутствию заметных изменений в гальваномангнитных свойствах  $\text{GaAs}(\text{Bi})$  в широком диапазоне составов жидкой фазы (от 0 до 75% Bi).

Автор выражает благодарность В.Н. Каряеву за проведенные технологические опыты и предоставленные образцы.

**Таблица 2.** Физико-химические характеристики Ga, Sb и Bi в жидкой фазе

Элемент	Поверхностное натяжение, эрг/см <sup>2</sup>	Поверхностная энергия, 10 <sup>3</sup> кал/моль
Ga	735	60–65
Sb	389	—
Bi	390	42

## Список литературы

- [1] Ю.Ф. Бирюлин, Р.Р. Ичкитидзе, В.К. Кригель, Ю.В. Шмарцев. ФТП, **13** (6), 1235 (1979).
- [2] А.Н. Несмеянов, Р.А. Соколик. *Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий)* (М., Наука, 1964).
- [3] J.R. Arther. J. Phys. Chem. Sol., **28**, 2257 (1967).
- [4] J. Ohsawa, K. Ikeda, K. Takahashi, W. Susaki. Jap. J. Appl. Phys., **21** (1), L49 (1982).
- [5] А.А. Шебзухов. Поверхность. Физика, химия, механика, № 8, 13 (1983).
- [6] Ю.Ф. Бирюлин, В.Н. Каряев, О.Ф. Лепехин. Письма ЖТФ, **20** (16), 29 (1994).
- [7] Л.Н. Курбагов. Прикл. физика, № 3, 5 (1999).
- [8] С.В. Новиков, И.Г. Савельев, М. Панек, Р. Пашкович, М. Тлачала, Ю.В. Шмарцев. Письма ЖТФ, **19** (14), 70 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

## On possible influence of segregation on the composition of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solution in the method of liquid phase epitaxy

*Yu.F. Biryulin*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The analysis of physical and physical-chemical processes responsible for the gradient of the composition of  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  solid solution at liquid phase epitaxy was carried out. The gravity liquation was demonstrated to be the dominating phenomenon.