

Исследование вхождения атомов V группы в арсенид-фосфидные твердые растворы, выращенные методом газовой эпитаксии при использовании $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ в качестве источника мышьяка

© К.А. Гаврилов, С.А. Минтаиров, А.М. Надточий, Р.А. Салий, Н.А. Калужный

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
19402 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gawrilowk@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 2 июля 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Рассмотрена перспектива применения триметиларсина в качестве альтернативного источника атомов мышьяка в металлорганической газовой эпитаксии арсенид-фосфидных твердых растворов. На примере $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$ показано, что при использовании триметиларсина концентрация мышьяка в твердой фазе испытывает меньшее влияние флуктуаций параметров роста (состава газовой смеси), чем при использовании стандартного источника мышьяка — арсина.

Ключевые слова: МОГФЭ, триметиларсин, TMA_s, твердые растворы, эпитаксия.

DOI: 10.61011/FTP.2024.10.59376.6592A

Основной характеристикой любого источника энергии является его КПД. Как известно, КПД каскадного фотоэлектрического преобразователя напрямую зависит от ширины запрещенных зон E_g полупроводников, составляющих его субэлементы [1]. Для наиболее эффективного преобразования спектра солнечного излучения E_g одного из субэлементов должна равняться ~ 1 эВ [2]. Для получения такой ширины запрещенной зоны можно использовать твердый раствор GaAsSbN, выращиваемый на подложке GaAs [3,4]. Однако технология газовой эпитаксиальной роста нитридных твердых растворов аппаратно несовместима с технологией полупроводниковых материалов в арсенидных и фосфорных системах. Альтернативными материалами, позволяющими получить $E_g \sim 1$ эВ, являются арсенид-фосфидные твердые растворы (GaInAsP , InAsP , AlInAsP , и др.). Поэтому их выращивание представляется актуальной задачей для совершенствования конструкций многопереходных солнечных элементов. Более того, эти материалы могут быть использованы для создания фотоэлектрических преобразователей мощного лазерного излучения [5], например, на длинах волн: 1064 нм (твердотельный Nd:YAG-лазер) и 1070 нм (иттербиевый волоконный лазер).

Одним из наиболее современных, развитых и промышленно пригодных методов выращивания эпитаксиальных слоев является металлорганическая газовая эпитаксия (МОГФЭ) [6]. В МОГФЭ в качестве источников элементов III группы используются металлорганические соединения, а в качестве источников V группы — гидриды, которые подвергаются пиролизному разложению в реакторе (типичные температуры роста 600–700 °C) и адсорбируются на подложку. Как бинарные, так и тройные III–III–V фосфидные и арсенидные соединения достаточно просто формируются в условиях избытка

мольного потока атомов V группы по отношению к атомам III группы в газовой фазе.

Однако в случае соединений типа III–V–V возникает известная проблема — конкуренция атомов V группы за места в анионной подрешетке [7], что объясняется различием степени пиролизного разложения арсина (AsH_3) и фосфина (PH_3). В случае использования гидридных источников V группы мольные доли мышьяка и фосфора в твердой фазе сильно зависят от малых изменений параметров ростового процесса (неоднородность температурного поля реактора, флуктуации состава газовой фазы и т.п.), что осложняет выращивание эпитаксиальных слоев многокомпонентных полупроводниковых растворов с несколькими элементами V группы [8,9].

Для решения этой проблемы в данной работе предлагается заменить арсин, гидридный источник мышьяка, на органический — триметиларсин ($(\text{CH}_3)_3\text{As}$). Идея перехода от технологии роста из арсина к алкиларсинам (TMA_s, TEA_s и др.) была сформулирована ранее в работах [10,11]. В качестве причины такого перехода указывалась высокая токсичность гидридов, необходимость их хранения при высоких давлениях (что сопряжено с рисками утечки), а также взрывоопасность. В свою очередь алкиларсины менее токсичны [10] и представляют собой удобные для хранения жидкости. В нашей работе делается акцент на технологическом преимуществе применения TMA_s, а именно на упрощении контроля над стехиометрическим составом твердой фазы при эпитаксиальном росте.

График содержания мышьяка в твердой фазе $\text{InAs}_y\text{P}_{1-y}$ в зависимости от доли мышьяк-содержащего компонента в газовой фазе (отношения мольного потока As-содержащего компонента к суммарному мольному

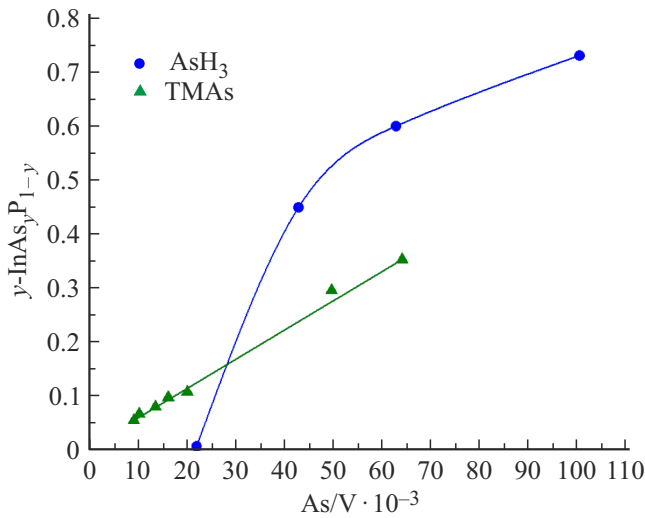


График мольной доли As в InAs_yP_{1-y} в зависимости от доли мышьяксоодержащего компонента в газовой смеси (точки — экспериментальные данные, сплошные линии — аппроксимация).

поток атомов V группы (As/V)), построенный по экспериментальным данным, представлен на рисунке.

Для получения этой зависимости были проведены две серии ростовых экспериментов при температуре в реакторе 700°C. В одной из них в качестве источника мышьяка выступал арсин, в другой — триметиларсин. Образцы InAsP/InP выращивались при различных соотношениях As/V. Проведены измерения спектров фотолюминесценции, по которым определены ширины запрещенных зон E_g образцов. Поскольку зависимость E_g от состава InAs_yP_{1-y} хорошо известна [12], это позволяет однозначно установить стехиометрические коэффициенты элементов V группы в InAs_yP_{1-y}.

Таким образом, получены две функции: $f_{\text{AsH}_3}(\text{As}/V)$ и $f_{\text{TMA}_5}(\text{As}/V)$, связывающие содержание мышьяка в газовой и твердой фазах в зависимости от выбранного источника атомов мышьяка. При этом скорость изменения этих функций ϵ_j есть

$$\epsilon_j(x) = \frac{df_j(x)}{dx},$$

где $x = \text{As}/V$, j — источник атомов мышьяка.

Тогда для изменения содержания As в твердой фазе Δf_j в зависимости от флуктуации состава газовой смеси Δx относительно произвольной точки x_0 справедливо:

$$\Delta f_j = \int_{x_0 - \Delta x}^{x_0 + \Delta x} \epsilon_j(x) dx = 2c_j \Delta x,$$

где Δx — величина флуктуации, c_j — величина, имеющая смысл „средней линии“ функции $\epsilon_j(x)$.

Для сравнения изменения функций $f_{\text{AsH}_3}(x)$ и $f_{\text{TMA}_5}(x)$ при одинаковой флуктуации Δx относительно

произвольной точки x_0 можно ввести меру чувствительности состава твердой фазы как

$$\xi = \frac{\Delta f_{\text{AsH}_3}}{\Delta f_{\text{TMA}_5}} = \frac{c_{\text{AsH}_3}}{c_{\text{TMA}_5}}.$$

Величина ξ показывает во сколько раз изменение стехиометрии V группы в твердой фазе под влиянием Δx при выращивании с использованием AsH₃ больше, чем при использовании TMA₅.

Исходя из данных, представленных на рисунке, доступная для сравнения область $f_{\text{AsH}_3}(x)$ и $f_{\text{TMA}_5}(x)$ находится в диапазоне $0.01 \leq x \leq 0.065$. При этом можно заключить, что в области $0.02 \leq x \leq 0.05$ зависимости $f_{\text{AsH}_3}(x)$ и $f_{\text{TMA}_5}(x)$ поддаются линейной аппроксимации и имеют коэффициенты: $c_{\text{AsH}_3} \approx 19.94$, $c_{\text{TMA}_5} \approx 5.4$, откуда следует, что $\Delta f_{\text{AsH}_3} \approx 3.7 \Delta f_{\text{TMA}_5}$. Таким образом, применение AsH₃ в качестве источника атомов мышьяка увеличивает чувствительность эпитаксиального роста к флуктуациям состава по сравнению с TMA₅. Иными словами, малое изменение соотношения As/V газовой смеси в случае AsH₃ приводит к существенному изменению содержания мышьяка в InAs_yP_{1-y}, а газовая смесь с TMA₅ при том же изменении As/V дает меньшее в 3.7 раза изменение состава InAs_yP_{1-y}.

Отсюда можно заключить, что применение TMA₅ в качестве источника атомов As позволяет улучшить воспроизводимость ростового процесса, снижая влияние неконтролируемых флуктуаций ростовых параметров, которые влекут за собой изменение отношения As/V в реакторе, что дает возможность точнее контролировать стехиометрический состав твердой фазы.

Переход от арсина к триметиларсину, кроме описанных выше преимуществ, повлечет за собой увеличение концентрации примеси углерода [10] в эпитаксиальных слоях, что является общей особенностью при МОСГФЭ. Исходя из результатов работ [13,14] можно полагать, что углерод будет проявлять себя как мелкая акцепторная примесь. При этом в случае эпитаксии из источников V группы высокой чистоты, при выполнении условий $V/III \gg 1$ и $\text{As}/V \ll 1$ можно ожидать, что уровень загрязнения углеродом будет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [15]. Следовательно, необходимость перекомпенсации полупроводника для получения n -типа проводимости приведет к увеличению концентрации дефектов, что понизит подвижность носителей заряда. Таким образом, в случае если к изготавливаемому прибору не предъявляются требования по высокому быстродействию, которое зависит от подвижности носителей заряда, то применение TMA₅ вместо AsH₃ может быть эффективным технологическим решением.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00158, <https://rscf.ru/project/22-19-00158/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.A. Mintairov, N.A. Kalyuzhnyy, V.V. Evstropov, V.M. Lantratov, S.A. Mintairov, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev, A. Luque. *IEEE J. Photovolt.*, **5**, 1229 (2015).
- [2] S.R. Kurtz, D. Myers, J.M. Olson. *Proc. 26th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 875 (1997).
- [3] A. Gonzalo, L. Stanojevic, D. Fuertes Marron, A. Guzman, A. Hierro, J.M. Ulloa. *Solar Energy*, **221**, 307 (2021).
- [4] I. Garcia, M. Ochoa, I. Lombardero, L. Cifuentes, M. Hinojosa, P. Cano, I. Rey-Stolle, C. Algora, A. Johnson, I. Davies, K.H. Tan, W.K. Loke, S. Wicaksono, S.F. Yoon. *Progr. Photovolt. Res. Appl.*, **25** (11), 887 (2017).
- [5] В.М. Андреев. *Соврем. электроника*, № 6, 20 (2014).
- [6] Р.Х. Акчурун, А.А. Мармалюк. *МОС-гидридная эпитаксия в технологии материалов фотоники и электроники* (М., Техносфера, 2020).
- [7] L. Samuelson, P. Omling, H.G. Grimmeiss. *J. Cryst. Growth*, **61**, 425 (1983).
- [8] M. Razeghi. *The MOCVD Challenge Volume 1: A Survey of GaInAsP-InP for Photonic and Electronic Applications* (Techno House, 1989).
- [9] G.B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. 2nd ed. (Academic Press, 1999) 572 p.
- [10] R.M. Lum, J.K. Klingert, D.W. Kisker, S.M. Alys, F.A. Stevic. *J. Cryst. Growth*, **89**, 137 (1988).
- [11] M.A. Malik, M. Afzaal P. O'Brien. *Chem. Rev.*, **110**, 4417 (2010).
- [12] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan. *J. App. Phys.*, **89** (11), 5815 (2001).
- [13] M. Weyers, K. Shiraishi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2483 (1992).
- [14] H. Ito, T. Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L944 (1991).
- [15] R.M. Lum, J.K. Klingert. *J. Cryst. Growth*, **107**, 290 (1991).

Редактор А.Н. Смирнов

Investigation of the occurrence of V group atoms in arsenide-phosphide solid solutions grown by MOVPE using TMAs as a source of arsenic

K.A. Gavrilov, S.A. Mintairov, A.M. Nadtochiy, R.A. Saliy, N.A. Kalyuzhnyy

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The prospect of using trimethylarsin as an alternative source of arsenic atoms in MOVPE arsenide-phosphide solid solutions is considered. Using the example of InAsP, it is shown that when using trimethylarsin, the concentration of arsenic in the solid phase is less influenced by fluctuations in growth parameters (composition of the gas mixture, temperature, etc.) than when using the standard arsenic precursor arisin.