

УДК 538.971

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР GaInAsSbP/GaP

© 2025 г. Л. С. Лунин^{a, b, *}, М. Л. Лунина^a, А. С. Пашенко^{a, b}, А. В. Донская^b

^aФедеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия

^bЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 29.09.2024 г.

Принято к публикации 29.09.2024 г.

Исследовано влияние концентрационного переохлаждения на строение гетероструктур GaInAsSbP/GaP, выращенных методом зонной перекристаллизации градиентом температуры. Выявлены основные технологические параметры процесса роста, определена величина начального концентрационного переохлаждения раствора–расплава, необходимого для установления режима кристаллизации, предотвращающего термическую деградацию подложки и исключающую вероятность захвата микроподложек раствором–расплавом. Обнаружена зависимость рассогласования параметров решеток подложки GaP и слоя GaInAsSbP от начального переохлаждения.

Ключевые слова: зонная перекристаллизация, концентрационное переохлаждение, температура, толщина жидкой зоны, градиент температуры, гетероструктура, гетерограница, поверхность, морфология, период решетки, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.31857/S1028096025010045, EDN: ABOYNJ

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе фосфида галлия привлекательны в качестве материалов оптоэлектроники для работы в видимом и ближнем ИК-диапазоне [1–6]. Однако практическая реализация этих гетероструктур сопряжена с рядом технологических трудностей, обусловленных структурным и термодинамическим несоответствием наращиваемых эпитаксиальных слоев и подложки GaP, наличием обширных областей несмешиваемости, узкого коридора температур переохлаждения, необходимого для эпитаксиального роста из жидкой фазы, вероятностью формирования нестехиометрических составов [7, 8]. Применение многокомпонентных гетероструктур на основе соединений A^3B^5 в оптоэлектронных приборах различных

типов предъявляет повышенные требования к структурному совершенству и стабильности [9–16]. Одним из наиболее разработанных методов получения многокомпонентных полупроводниковых структур является зонная перекристаллизация градиентом температуры. При получении эпитаксиальных слоев GaInAsSbP на подложках GaP этим методом необходимо учитывать его уникальные особенности: жидкая зона погружается и движется внутри кристалла без расплавления его внешних частей, что особенно необходимо в технологии полупроводниковых приборов [17].

При наличии температурного градиента в жидкой зоне возникает градиент концентрации растворяющихся в зоне атомов, вызывающий их диффузию от более нагретой границы зоны к менее нагретой, где происходит кристаллизация.

Сохранение заданной геометрии эпитаксиального слоя и его кристаллического совершенства определяется стабильностью фронта кристаллизации и формы жидкой зоны. Нестабильность движения зоны ухудшает качество перекристаллизуемых областей и приводит к появлению различных дефектов [18].

В связи с этим цель работы — исследование влияния концентрационного переохлаждения на структуру и свойства выращиваемых методом зонной перекристаллизации градиентом температуры гетероструктур GaInAsSbP/GaP.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Расчет периодов кристаллических решеток $a(x,y,z)$, ширины запрещенной зоны $E_g(x,y,z)$ и условий изопериодического замещения для твердых растворов $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{As}_x\text{Sb}_y\text{P}_{1-x-y}$ (GaP) проводили по уравнениям [18, 19]. Для расчета фазовых равновесий в гетеросистеме GaInAsSbP–GaP использованы уравнения фазового равновесия “жидкость–твердое тело” в приближении регулярных растворов [20] в интервале температур 1153–1293 К.

С целью определения величин переохлаждения (ΔT), минимально необходимых для подавления подрастворения подложек GaP, были проведены предварительные теоретические исследования физических процессов, протекающих на межфазной границе. Термодинамические процессы на фронте кристаллизации описывали согласно [21] на основе уравнений гетерогенного равновесия [7] и обобщенного уравнения массопереноса [22]:

$$X_0^S - X_0^L = \frac{1 - N^S}{N^G - N^S} (X_\infty^L - X_0^L) + \frac{N^S}{N^G - N^S} (X_\infty^S - X_0^L), \quad (1)$$

где X_∞^S, X_∞^L — составы подложки и исходной жидкой фазы; X_0^S, X_0^L — составы компонентов установившейся концентрации обеих фаз; N^S, N^G — количество осевшей твердой и растворившейся жидкой фаз.

Гетерогенные равновесия рассчитывали по модели Онабе [7]. Данные для расчета брали из [7, 19]. Недостающие параметры взаимодействия в твердой (α^S) и жидкой (α^L) фазах рассчитывали по модели регулярных растворов и дельта параметра решетки (α^δ) [8]. Учитывали периодические свойства гомологических рядов, в которые входят компоненты системы.

В результате совместного решения уравнений гетерогенного равновесия и баланса масс на границе раздела (1) определяли глубину растворения подложки $h = N^L R$, где R — толщина расплава и контактное переохлаждение жидкой фазы ΔT_k . Для оценки ΔT_k использовали линейную аппроксимацию фазовой диаграммы:

$$\Delta T_k = N^S \sum_i \frac{\partial T}{\partial X_i^L} (X_{\infty i}^S - X_{0i}^L), \quad (2)$$

где $\partial T / \partial X_i^L$ — производная от температуры ликвидуса по соответствующему компоненту.

Задачу решали при следующих параметрах: температура контакта слоя и подложки $T_{k1} = 1153$ К, $T_{k2} = 1203$ К, $l = 200$ мкм, $\Delta a = 0.005$ нм. Результаты расчетов приведены на рис. 1. Видно, что величина переохлаждения при увеличении концентрации галлия (кривые 1, 2) и фосфора (кривые 7, 8) в твердой фазе уменьшалась, а для сурьмы и мышьяка (кривые 3, 4 и 5, 6) возрастает при неизменных остальных компонентах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание гетероструктур GaInAsSbP/GaP осуществляли методом зонной перекристаллизации градиентом температуры [12]. Подложкой служили пластины из фосфида галлия, ориентированные в плоскости (111). Жидкая зона представ-

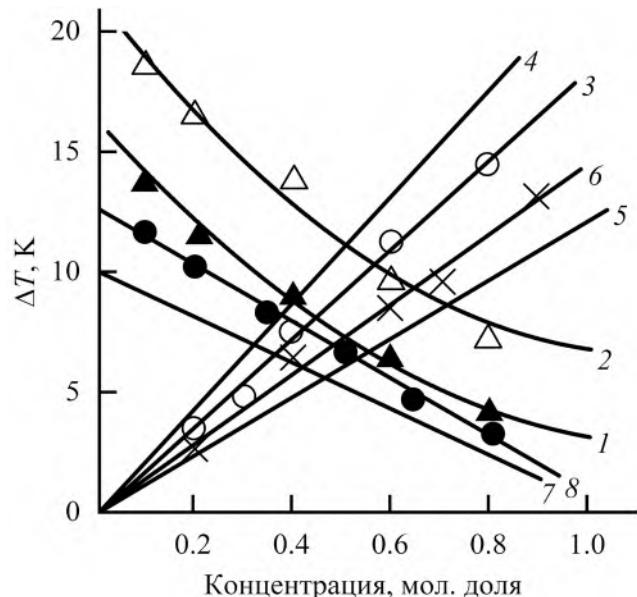


Рис. 1. Зависимость переохлаждения твердого раствора $\text{GaIn}_{1-z}\text{As}_x\text{Sb}_y\text{P}_{1-x-y}$ от концентрации: галлия при 1153 (1) и 1253 К (2); сурьмы при 1153 (3) и 1253 К (4); мышьяка при 1153 (5) и 1253 К (6); фосфора при 1153 (7) и 1253 К (8).

ляла собой раствор–расплав (Ga, In, P, As и Sb). В качестве источника применяли предварительно синтезированные поликристаллы GaAsP для получения толстых слоев (более 200 нм) и пластины GaP и GaAs – для тонких пленок (менее 100 нм). Методика получения таких композиций описана ранее [18]. Толщина жидкой зоны изменялась от 10 до 200 мкм. Такие “сэндвичи” подвергали зонной перекристаллизации в поле температурного градиента. Печь позволяла изменять температуру от комнатной до 1100°C и градиент температуры в пределах 10–100 град/см. Камеру в начале откачивали до 10^{-3} Па, а затем наполняли водородом до 0.5 Па, и процесс зонной перекристаллизации проводили в потоке водорода.

Процессу роста эпитаксиальных слоев предшествовало экспериментальное исследование поверхности ликвидуса системы Ga–In–P–As–Sb методом визуального термического анализа *in situ* по методике [19]. Этим же методом определяли температуру ликвидуса и величину критического переохлаждения. Разница между температурой ликвидуса и температурой гомогенной кристаллизации определяет критическое концентрационное переохлаждение (ΔT_k).

Измерение параметров решеток подложки GaP и слоя GaInAsSbP, а также оценку кристаллического совершенства гетероструктур осуществляли методом рентгеновской дифракции. Съемку кривых дифракционного отражения рентгеновского излучения проводили на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре ТРС-1 в двухкристальной геометрии с использованием $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения. Помимо измерения параметра решетки a , определяли и анализировали полуширины кривых дифракционного отражения на половине высоты $B_{H/2}$ от эпитаксиального слоя GaInAsSbP подложки. Учитывали также форму кривых и наличие (отсутствие) интерференционных максимумов, несущих информацию о качестве поверхности слоя и планарности границы раздела слой–подложка.

Состав полученных твердых растворов GaInAsSbP определяли на рентгеновском микрозондовом анализаторе “Camebax” при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе первичного пучка 0.1–1.0 мкА. Погрешность измерений составляла $\pm 0.01\%$ для тяжелых элементов (с атомным номером более 25), $\pm 0.1\%$ для легких элементов (P) при содержании элемента в образце в количестве 0.1 мол. долей.

Морфологию выращенных пленок исследовали в растровом микроскопе (РЭМ) Quanta 200 при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ в режиме высокого вакуума.

Для изучения структуры полученных пленок использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследование выполняли в просвечивающем микроскопе Jeol JEM-2100F (Федеральный ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021) ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Был использован режим STEM BF (светлопольное изображение). Ускоряющее напряжение электронного пучка 200 кВ. Толщину пленок GaInAsSbP определяли по кросс-секциям с помощью ПЭМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов зависимости концентрационного переохлаждения ΔT от состава, температуры и ее градиента представлены на рис. 1 (кривые 1–8). Анализ расчетных величин переохлаждения показывает, что при понижении температуры роста эпитаксиальных слоев GaInAsSbP заметно уменьшается ΔT (кривые 1, 2, 7, 8). Это свидетельствует о том, что химическая составляющая избыточной энергии в рассматриваемых процессах взаимодействия фаз играет существенную роль. При увеличении температуры $T > 120^{\circ}\text{C}$ и ее градиента $G > 40$ град/см, толщины зоны $l > 200$ мкм нарушается стабильность фронта кристаллизации, вследствие чего возникают отклонения от стехиометрического состава из-за несоответствия скоростей кристаллизации и растворения на границах жидкой зоны. При кристаллизации из нестехиометрического расплава на границе эпитаксиальной пленки происходит пересыщение компонентов третьей группы Ga, In, т.е. возникает концентрационное переохлаждение [22]. Кроме того, при $G > 50$ К/см и $T > 1253$ К значительно увеличивается скорость роста, что приводит к захвату эпитаксиальными слоями включений расплава.

Концентрационное переохлаждение расплава вызывает на фронте кристаллизации определенную нестехиометрию расплава. В этом случае растущий кристалл захватывает капли нестехиометрического расплава. При понижении температуры кристалла капли расплава кристаллизуются, и избыток металлических атомов образует включения. Кристаллизация захваченных капель расплава сопровождается появлением в кристалле в непосредственной близости от них значительных внутренних напряжений. Они приводят к дополнительной генерации дислокаций в объеме слоя вблизи включений (рис. 2а). Следует отметить, что включения источника расплава, захваченные в приграничной зоне, находясь в поле темпера-

турного градиента, могут перемещаться вплоть до выхода на поверхность слоя (рис. 2а).

На рис. 3 приведена зависимость несоответствия периодов решеток слоя GaInAsSbP и подложки GaP от величины начального переохлаждения раствора–расплава (состав жидкой фазы один и тот же). Видно, что успешная практическая реализация эпитаксиального роста высококачественных слоев GaInAsSbP на GaP возможна при точном контроле степени исходного переохлаждения и состава. Наилучших результатов удалось добиться при температуре ликвидуса 1153 К, $G \leq 10$ К/см и начальном концентрационном переохлаждении менее 4 К, при котором относительное несоответствие периодов решеток слоя и подложки составляло менее 0.2×10^{-3} . При таких оптимальных технологических услови-

ях был реализован стабильный режим планарного эпитаксиального роста (рис. 2б).

Поверхность полученных слоев в этом случае была гладкой и зеркальной (рис. 2б), а граница между GaInAsSbP и подложкой GaP ровной, без различных включений. Для сравнения на рис. 2в, г представлены гетерограницы слой–подложка и поверхность слоя GaInAsSbP (GaP), выращенных при $T = 1253$ К, $G = 40$ К/см и $\Delta T = 14$ К. Это свидетельствует о том, что отклонение от оптимальных значений ΔT , T и G значительно ухудшает качество получаемых гетероструктур GaInAsSbP/GaP.

Следует отметить, что величина переохлаждения также влияет на количество фосфора в твердой фазе по причине большого коэф-

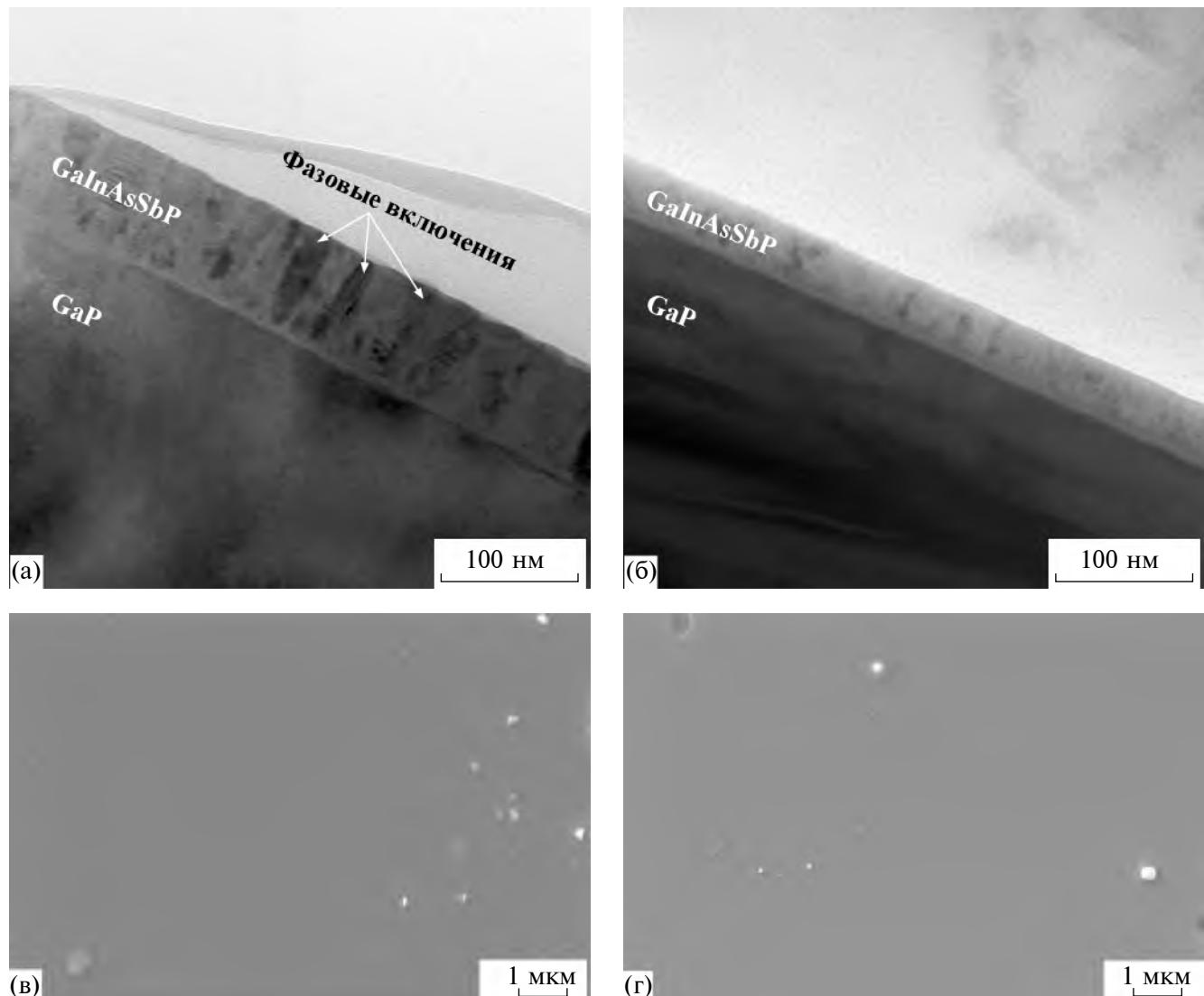


Рис.2. ПЭМ-изображения сколов (а,б) и РЭМ-изображения поверхностей (в,г) гетероструктур $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{As}_x\text{Sb}_y\text{P}_{1-x-y}/\text{GaP}$: а, в – $\Delta T = 4$ К, $x = 0.30$, $y = 0.40$, $z = 0.35$ мол. долей; б, г – $\Delta T = 14$ К, $x = 0.1$, $y = 0.8$, $z = 0.5$ мол. долей.

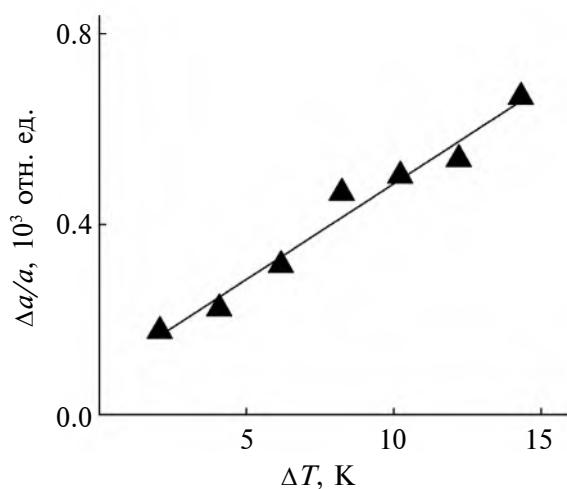


Рис. 3. Относительное рассогласование периодов решеток твердого раствора $\text{Ga}_{z}\text{In}_{1-z}\text{As}_{x}\text{Sb}_{y}\text{P}_{1-x-y}$ и подложки GaP $\Delta a/a$ от переохлаждения ΔT в процессе роста методом зонной перекристаллизации градиентом температуры.

фициента его распределения и оптимального содержания в жидкой фазе. Необходимый поток атомов фосфора к фронту кристаллизации может возникнуть лишь при относительно большом переохлаждении. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе оптимальных условий кристаллизации.

Полуширина линий качания дифракционного отражения для эпитаксиальных слоев GaInAsSbP, выращенных на подложках GaP при $T \leq 1153$ К, $G \leq 10$ К/см, $l \leq 200$ мкм и $\Delta T < 4$ К, не выше, чем у подложки, и составляет не более $40''$, что подтверждает их высокое качество.

При отклонении T , G , l от оптимальных значений нарушается стабильность фронта кристаллизации, вследствие чего увеличивается концентрационное переохлаждение, которое в свою очередь увеличивает относительное рассогласование периодов решеток слоя и подложки, что ухудшает кристаллическое совершенство $B_{H/2} \geq 80.0''$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными параметрами процесса зонной перекристаллизации градиентом температуры, определяющими величину концентрационного переохлаждения, являются толщина и состав жидкой зоны, температура и ее градиент. Результаты теоретического анализа находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, что позволяет говорить о корректности примене-

ния термодинамической модели в приближении регулярных растворов и интерполяционного метода для расчета параметров твердого раствора GaInAsSbP: ширины запрещенной зоны, параметра решетки и коэффициента термического расширения.

Оптимальными параметрами выращивания гетероструктур $\text{Ga}_{z}\text{In}_{1-z}\text{As}_{x}\text{Sb}_{y}\text{P}_{1-x-y}/\text{GaP}$ с шероховатостью менее 10 нм, ровной гетерограницей без включений и $B_{H/2} \leq 40''$ являются $T = 1153$ К, $G = 10$ К/см, $\Delta T = 4$ К, $l = 100$ мкм, $\Delta a/a \leq 0.2 \times 10^{-3}$ при составе твердого раствора $x = 0.1$, $y = 0.8$ и $z = 0.5$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Зависимость переохлаждения твердого раствора от концентрации Ga получена в рамках инициативной НИР ЮРГПУ(НПИ) № ПЗ-392. Выращивание экспериментальных образцов и структурные исследования выполнены в рамках государственного задания ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100254-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zubov F.I., Muretova M.E., Asryan L.V., Semenova E.S., Maximov M.V., Zhukov A.E. // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. № 13. P. 133105. <https://doi.org/10.1063/1.5039442>
2. Патент 2606756 (RU). Каскадная солнечная батарея. / АЦУР СПЭЙС Пауэр Гмбх. Гутер В. // 2017. https://elibrary.ru/download/elibrary_38275843_77951486.pdf
3. Butaev M., Skasyrsky Ya.K., Kozlovsky V.I., Andreev A. Yu., Yarotskaya I.V., Marmalyuk A. // Quantum Electronics. 2022. V. 52. № 4. P. 362. <https://doi.org/10.1070/QEL18017>
4. Чистохин И.Б., Журавлев К.С. // Успехи прикладной физики. 2015. Т. 3. № 1. С. 85.
5. Куницына Е.В., Андреев И.А., Коновалов Г.Г., Пивоварова А.А., Ильинская Н.Д., Яковлев Ю.П., Понуровский Я.Я., Надеждинский А.И., Кузьмичев А.С., Ставровский Д.Б., Спиридонов М.В. // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. № 5. С. 508. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.05.52355.9813>
6. Gamel M.M.A., Ker P.J., Lee H.J., wan Abd Rashid W.E.S., Jamaludin M.Z., Mohammed A.I.A. // IEEE 8th Int. Conf. on Photonics (ICP). Kota Bharu, Malaysia, 2020. P. 42. <https://doi.org/10.1109/ICP46580.2020.9206452>

7. Лозовский В.Н., Лунин Л.С. Пятикомпонентные твердые растворы соединений A^3B^5 (новые материалы оптоэлектроники). СКНЦ ВШ: Ростов-на-Дону, 1992. 193 с.
8. Казаков А.В., Мокрицкий В.А., Романенко В.Н., Хитова Л. Расчет фазовых равновесий в много-компонентных гетеросистемах / Ред. Романенко В.Н. М.: Металлургия, 1987. 136 с.
9. Гусейнов Р.Р., Танрывердиев В.А., Кипшидзе Г., Алиева Е.Н., Алигулиева Х.В., Абдуллаев Н.А., Мамедов Н.Т. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 4. С. 551.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2017.04.44351.8401>
10. M. de la Mare, Das S.C., Das T.D., Dhar D., Krier A. // J. Phys. D. 2011. V. 44. № 31.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/31/315102>
11. Васильевский И.С., Виниченко А.Н., Каргин Н.И. // Сб. трудов 8-й Междунар. науч.-практич. конф. по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники "Мокеровские чтения". М.: НИЯУ МИФИ, 2017. С. 28.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=30747078&pf=1>
12. Кушкимбаева Б.Ж., Егембердиева С.Ш., Кейкиманова М.Т., Наметкулова Р.Ж. // Механика и технологии. 2020. Т. 68. № 2. С. 51.
13. Chikhalkar A., Zhang C., Faleev N., Honsberg C., King R.R. // IEEE 7th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC). 2018. P. 196.
<https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8547733>
14. Vadiee E., Renteria E., Zhang C., Williams J.J., Mansoori A., Addamane S., Balakrishnan G., Honsberg C.B. // 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). 2016. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/PVSC.2016.7750050>
15. Ramelan A.H., Harjana H., Arifin P. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 2010. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2010/923409>
16. Hayton J.P., Marshall A.R.J., Thompson M.D., Krier A. // AIMS Mater. Sci. 2015. V. 2. № 2. P. 86.
<https://doi.org/10.3934/matersci.2015.2.86>
17. Лунин Л.С., Благин А.В., Алфимова Д.Л. Физика градиентной эпитаксии многокомпонентных полупроводниковых гетероструктур. СКНЦ ВШ: Ростов-на-Дону, 2008. 212 с.
18. Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 6. С. 103.
<https://doi.org/10.7868/S0207352814050023>
19. Кузнецов В.В., Лунин Л.С., Ратушный В.Н. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений A^3B^5 . СКНЦ ВШ: Ростов-на-Дону, 2003. 375 с.
20. Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л., Казакова А.Е., Пащенко А.С. // Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1245.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17120016>
21. Лозовский В.Н. Зонная плавка с градиентом температуры. М.: Металлургия, 1972. 240 с.
22. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.

Effect of Concentration Supercooling on the Structure and Properties of GaInAsSbP/GaP Heterostructures

L. S. Lunin^{1,2,*}, M. L. Lunina¹, A. S. Pashchenko^{1,2}, A. V. Donskaya²

¹Federal Research Center Southern Scientific Center RAS, Rostov-on-Don, 344006 Russia

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

The effect of concentration supercooling on the structure of GaInAsSbP/GaP heterostructures grown by the method of zone recrystallization by a temperature gradient is investigated. The main technological parameters of the growth process are revealed, the value of the initial concentration supercooling of the solution–melt is determined, which is necessary to establish a crystallization regime that prevents thermal degradation of the substrate and eliminates the possibility of capturing microinclusions of the solution–melt. The dependence of the mismatch of the lattice parameters of the GaP substrate and the GaInAsSbP layer on the initial supercooling is found.

Keywords: zone recrystallization, concentration supercooling, temperature, liquid zone thickness, temperature gradient, heterostructure, heterointerface, surface, morphology, lattice period, band gap.