

07.3

## Процессы твердофазного замещения фосфором в InAs и InSb

© Г.С. Гагис<sup>1</sup>, В.И. Кучинский<sup>1</sup>, Р.Ю. Козлов<sup>2,3</sup>, Д.Ю. Казанцев<sup>1</sup>, Б.Я. Бер<sup>1</sup>, М.В. Токарев<sup>1</sup>,  
А.С. Власов<sup>1</sup>, В.И. Васильев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (АО „Гиредмет“), Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: galina-gagis@yandex.ru

Поступило в Редакцию 11 июля 2023 г.

В окончательной редакции 29 августа 2023 г.

Принято к публикации 29 августа 2023 г.

Исследованы процессы твердофазного замещения атомов пятой группы атомами фосфора в полупроводниковых пластинах InAs при температурах 580–590°С и InSb при 440–460°С с использованием в качестве источников паров растворов-расплавов Sn–ZnGeP<sub>2</sub> и Sn–CdGeP<sub>2</sub>. Методом комбинационного рассеяния света подтверждено формирование твердого раствора InP<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub> в InSb.

**Ключевые слова:** твердофазные реакции замещения, *p*–*n*-переход, легирование, узкозонные полупроводники.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.20.56341.19683

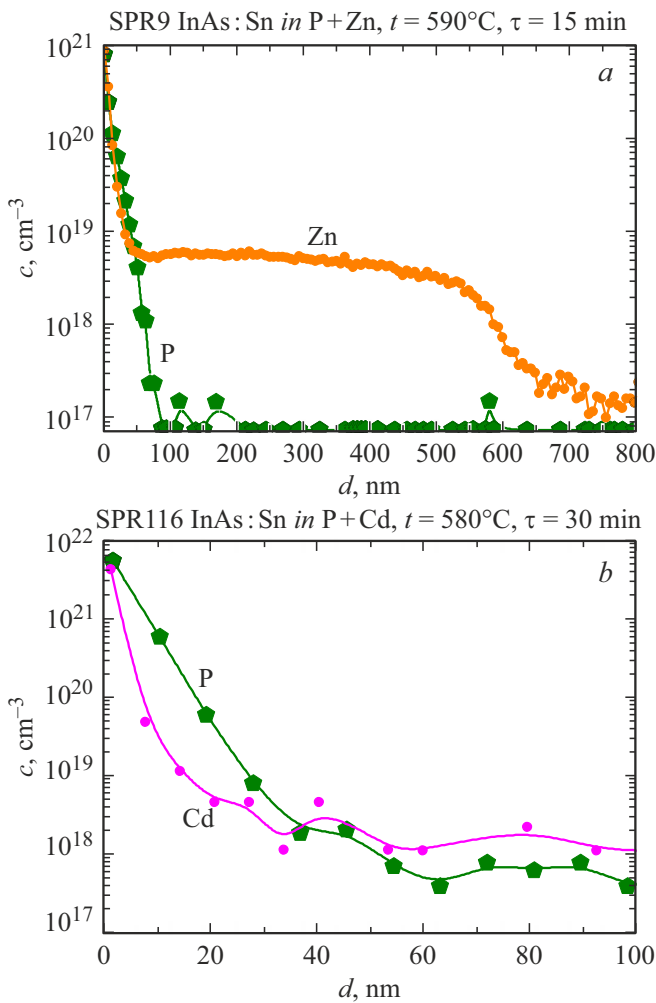
В настоящее время при изготовлении приборных структур для создания *p*–*n*-перехода в GaAs и GaSb широко используется метод диффузии цинка в подложку *n*-типа [1]. При проведении таких процессов зачастую вместе с парами цинка подаются пары мышьяка или фосфора, чтобы компенсировать потерю элементов пятой группы поверхностью полупроводниковой пластины A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>. В частности, для улучшения качества поверхности могут быть использованы процессы пассивации атомами In и P [2,3] или обработка поверхности только атомами фосфора [4], что может влиять на процессы последующей диффузии цинка.

Нами ранее проводились исследования, в которых подача элементов пятой группы, отличных от таковых в пластинах GaAs или GaSb, позволяла формировать слой приповерхностного твердого раствора изовалентного замещения [5,6]. При этом в качестве источников паров элементов пятой группы использовались растворы-расплавы тройных соединений, содержащих цинк, в олове: ZnSnP<sub>2</sub>, ZnSnAs<sub>2</sub>. В результате в пластины GaAs или GaSb происходили одновременно диффузия Zn и встраивание элементов пятой группы. Проникновение Zn в пластину GaSb происходило на глубину до 1000 nm при глубинах проникновения фосфора 400–600 nm, т.е. цинк диффундировал глубже элемента пятой группы, причем для формирующегося твердого раствора GaP<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>, согласно нашим оценкам по данным вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и метода комбинационного рассеяния света (КРС), содержание фосфора у поверхности структуры составляло  $x = 0.7–0.8$  [6]. Практическим применением методики, описанной в работах [5,6], видится возможность формирования структур с широкозонным окном (ШО) и залегающим под ним *p*–*n*-переходом для фотоэлек-

трических преобразователей. Роль ШО в таком случае играет приповерхностный слой твердого раствора изовалентного замещения. Аналогичная структура может быть сформирована и в более узкозонных материалах, на основе которых могут быть изготовлены устройства инфракрасного диапазона.

В настоящей работе исследовались процессы замещения атомов пятой группы атомами фосфора в пластинах, преднамеренно не легированных InSb(001), и в InAs(001):Sn. Согласно расчетам, сделанным на основе моделей, описанных в работе [7] для 300 K, твердые растворы InP<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>, которые могут быть сформированы в InAs, имеют во всем диапазоне составов  $x$  ширину запрещенной зоны  $E_g$  больше, чем у InAs, что благоприятно для формирования слоя ШО при изготовлении фотоприемника. Что касается твердых растворов InP<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>, то для них в зависимости  $E_g(x)$  имеется локальный минимум в диапазоне  $x = 0.12–0.25$ , при этом  $E_g = 0.10–0.11$  eV, что меньше, чем у исходной полупроводниковой пластины InSb ( $E_g = 0.18$  eV).

Для осуществления твердофазного замещения были использованы методика и подходы, которые подробно описаны нами в работах [5,6]. Замещение проводилось в течение времени  $\tau = 15–60$  min. Для InSb процессы проводились при температурах  $t = 440–460$ °С, а для InAs — при  $t = 580–590$ °С. В качестве источников паров фосфора использовались растворы-расплавы Sn–ZnGeP<sub>2</sub>, Sn–CdGeP<sub>2</sub>. Давления паров фосфора над растворами-расплавами оценивались способом, описанным в работах [5,6], однако его мы не считаем достаточно точным, поэтому для Sn–CdGeP<sub>2</sub> мы оценивали значения давлений паров на основе экспериментальных данных [8], считая, что давление паров над чистым ве-



**Рис. 1.** Профиль распределения концентраций компонентов  $c$  по глубине  $d$  слоя, полученный методом ВИМС для образцов на основе InAs:Sn, обработанных в парах, полученных из растворов-расплавов Sn–ZnGeP<sub>2</sub> (a) и Sn–CdGeP<sub>2</sub> (b).

шеством CdGeP<sub>2</sub> в основном создается парами фосфора, а над раствором-расплавом Sn–CdGeP<sub>2</sub> давление паров фосфора пропорционально мольной доле растворенного тройного соединения CdGeP<sub>2</sub>. Для одновременной диффузии цинка и фосфора в InAs в качестве источника паров использовались растворы-расплавы Sn–ZnGeP<sub>2</sub>, в которых атомная доля растворенного фосфора была  $x_P^I \approx 0.02$ , оценочное давление фосфора при температуре  $t = 590^\circ\text{C}$  составило порядка 10 Па.

На рис. 1, a показаны данные исследований методом ВИМС для образца, полученного в результате обработки пластины InAs при  $t = 590^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 15$  min. При данных условиях цинк проникает на глубину около 600 nm, тогда как фосфор диффундирует не глубже 100 nm. При этом практически на всей глубине проникновения фосфора содержание цинка близко к величине  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , а ближе к поверхности оно значительно выше, что

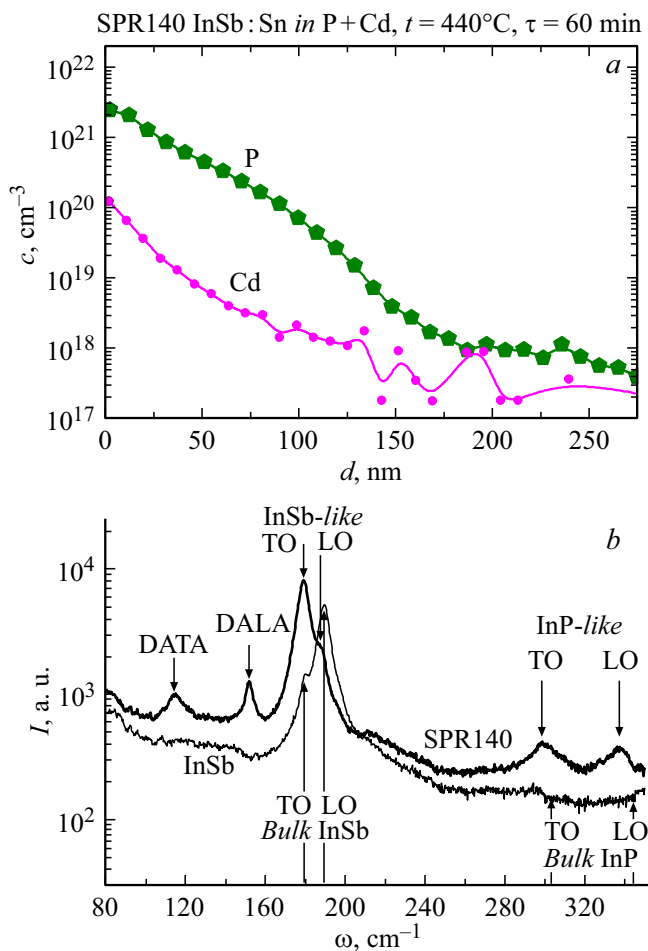
неблагоприятно сказывается на характеристиках приборов [9].

При таком распределении компонентов по толщине образца удаление поверхностного слоя с избыточным содержанием цинка неизбежно приведет к удалению всей области, содержащей фосфор. Для того чтобы обеспечить проникновение фосфора на большую глубину и при этом избежать избыточной диффузии цинка, целесообразно диффузию фосфора и цинка производить независимо друг от друга в двух разных технологических процессах.

Для обеспечения диффузии фосфора в InAs и InSb без одновременной диффузии цинка в качестве источников паров фосфора нами были использованы растворы-расплавы Sn–CdGeP<sub>2</sub>, в которых атомная доля фосфора составляла  $x_P^I = 0.07\text{--}0.08$ , оценочное давление паров фосфора  $P_P = 15\text{--}25$  Па при  $t = 440\text{--}460^\circ\text{C}$  (для InSb) и  $P_P = 50\text{--}180$  Па при  $t = 580\text{--}590^\circ\text{C}$  (для InAs). Как показали наши исследования, можно подобрать условия, при которых Cd проникает в InAs на меньшую глубину и в более низких количествах, чем фосфор (рис. 1, b).

Для образца SPR140 на основе преднамеренно не легированного InSb, обработанного в парах фосфора и кадмия, полученных из раствора-расплава Sn–CdGeP<sub>2</sub>, профиль ВИМС представлен на рис. 2, a. По нашим оценкам, сделанным на основании измерений ВИМС, содержание фосфора в InP<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub> у поверхности сформированного слоя составляет  $x = 0.15$ , что соответствует  $E_g = 0.1$  eV.

На рис. 2, b показан спектр КРС для образца SPR140, измеренный в геометрии обратного рассеяния в поляризации  $z(xy)z$ . В спектре КРС наблюдается сдвиг частоты колебания In–Sb типа InSb-like на  $\sim 0.5$  и  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  относительно его значения в объемном InSb у поперечных (TO) и продольных (LO) мод соответственно. Кроме того, можно отметить появление новых пиков, связанных с акустическими колебаниями DATA и DALA (их появление характерно для твердых растворов [10]), и пиков с частотами 300 и  $337 \text{ cm}^{-1}$ , которые можно идентифицировать как колебания In–P типа InP-like в твердом растворе. Данные колебания также демонстрируют сдвиг частоты на  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$  (TO) и  $6.5 \text{ cm}^{-1}$  (LO) относительно их значений в объемном InP. Таким образом, спектры КРС свидетельствуют об образовании твердого раствора InP<sub>x</sub>Sb<sub>1-x</sub>. Можно отметить перераспределение интенсивности в спектре твердого раствора. Из спектра, представленного на рис. 2, b, видно, что наибольшую интенсивность имеет полоса  $178.9 \text{ cm}^{-1}$ , которая также уширена относительно соответствующей полосы спектра объемного InSb. Учитывая, что согласно правилам отбора в спектр рассеяния вносят вклад только продольные оптические колебания LO, можно говорить о том, что мода  $178.9 \text{ cm}^{-1}$  является экранированным продольным колебанием, что может быть признаком высокой концентрации свободных носителей заряда в слое.



**Рис. 2.** Результаты исследования образца SPR140, полученного при обработке InSb в парах P и Cd. *a* — профиль распределения концентраций компонентов  $c$  по глубине  $d$ , полученный методом ВИМС; *b* — спектр КРС для образца SPR140 и необработанного InSb.

Согласно проведенным исследованиям твердофазных реакций замещения атомов пятой группы атомами фосфора в InAs и InSb, при схожих условиях проведения технологического процесса фосфор лучше встраивается в материал InSb, проникая в него на большие глубины. Аналогичная ситуация наблюдалась нами ранее при исследованиях встраивания фосфора в GaAs и GaSb [5], при выбранных условиях фосфор проникал в GaSb в существенных количествах и на большую глубину, чем в GaAs. Полученные данные позволяют ожидать, что за счет формирования  $\text{InP}_x\text{Sb}_{1-x}$  можно расширить рабочий диапазон длин волн оптоэлектронных устройств до 10–12  $\mu\text{m}$ .

### Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность Ю.К. Ундалову за предоставление материалов тройных соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ .

### 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] Л.Б. Карлина, А.С. Власов, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, Н.Х. Тимошина, М.М. Кулагина, А.Б. Смирнов, ФТП, **51** (5), 699 (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.05.44432.8477 [L.B. Karlina, A.S. Vlasov, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, N.Kh. Timoshina, M.M. Kulagina, A.B. Smirnov, Semiconductors, **51**, 667 (2017). DOI: 10.1134/S1063782617050116].
- [3] Y. Wada, K. Wada, Appl. Phys. Lett., **63** (3), 379 (1993). DOI: 10.1063/1.110049
- [4] T. Sugino, S. Nozu, S. Nakajima, Appl. Phys. Lett., **74** (20), 2999 (1999). DOI: 10.1063/1.123992
- [5] 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].
- [6] 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].
- [7] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys., **89** (11), 5815 (2001). DOI: 10.1063/1.1368156
- [8] Ю.К. Ундалов, в сб. *Получение, свойства и применение фосфидов*, отв. ред. Г.В. Самсонов (Наук. думка, Киев, 1977), с. 37.
- [9] В.П. Хвостиков, С.В. Сорокина, О.А. Хвостикова, Н.Х. Тимошина, Н.С. Потапович, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, В.М. Андреев, ФТП, **47** (2), 273 (2013). <https://journals.ioffe.ru/articles/4909> [V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, O.A. Khvostikova, N.Kh. Timoshina, N.S. Potapovich, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, V.M. Andreev, Semiconductors, **47**, 307 (2013). DOI: 10.1134/S1063782613020139].
- [10] K. Grodecki, K. Murawski, K. Michalczewski, B. Budner, P. Martyniuk, AIP Adv., **9** (2), 025107 (2019). DOI: 10.1063/1.5081775