

УДК 621.315.592

Р.М. Стецко

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки,
Лабораторія магнітних сенсорів

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ МІКРОКРИСТАЛІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ GaAs-InAs З ПАРОВОЇ ФАЗИ

© Стецко Р.М., 2012

R.M. Stetsko

TECHNOLOGY OF OBTAINING GaAs-InAs SOLID SOLUTION MICROCRYSTALS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

© Stetsko R.M., 2012

Наведено результати вирощування мікрочисталів твердих розчинів $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ за механізмом пара-рідина-кристал (ПРК-механізмом) методом хімічних транспортних реакцій в атмосфері хлористого водню. Отримано мікрочистали твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ зі складом $0,30 \leq x \leq 0,41$, який був визначений за допомогою рентгенівського мікроаналізу.

Ключові слова: пара-рідина-кристал, твердий розчин, мікрочистали, арсенід індію, арсенід галію.

Results of growing $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ solid solution microcrystals by chemical vapor deposition in chloride system are represented. $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ solid solution microcrystals with $0.30 \leq x \leq 0.41$ composition, which was determined by X-ray microanalysis, were obtained.

Key words: vapor-liquid-solid, solid solution, microcrystals, indium arsenide, gallium arsenide.

Вступ

Тверді розчини напівпровідникових сполук групи A_3B_5 сьогодні набувають все більшого застосування через особливі властивості, пов'язані із можливістю зміни ширини забороненої зони залежно від співвідношення бінарних сполук у розчині. Твердий розчин $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, згідно з правилом Юм-Розері належить до твердих розчинів заміщення з необмеженою розчинністю компонентів ($0 < x < 1$) [1]. Ширину забороненої зони твердого розчину GaAs-InAs можна змінювати від 0,35 еВ до 1,42 еВ. Варіація ширини забороненої зони зумовлює чутливість матеріалу до випромінювання в діапазоні від 0,9 мкм до 3,5 мкм (близький ІЧ- і короткохвильовий ІЧ-діапазони), що своєю чергою створює значні перспективи застосування такого матеріалу в різних сферах електроніки, телекомунікацій, оптоелектроніки.

На основі твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ можна створювати НЕМТ транзистори (з високою рухливістю електронів), лавинні фотодіоди, р-і-п фотодіоди [2], М-Н-М (метал-напівпровідник-метал) фотодіоди, а також світлодіоди та лазерні діоди [3], які можуть бути використані в засобах зв'язку і передачі інформації. Крім того, використання твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ в якості сенсорів магнітного поля може бути корисним через можливість поєднання більшої чутливості InAs та високої термостійкості GaAs.

Технологія отримання мікрокристалів твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$, наведена в цій роботі, розроблена вперше в [4]. Відомо [5], що мікрокристали, вирощені з парової фази, мають деякі переваги, серед яких передусім є низький рівень структурних дефектів, оскільки під час вирощування вони мають більше ступенів вільності, ніж кристали, вирощені за методом Чохральського або гетероструктури, отримані з парової фази. Крім того, мікрокристали можуть бути готовими об'єктами для створення на їх основі сенсорів фізичних величин, що не вимагають додаткової обробки, яка може вносити додаткові дефекти.

Об'ємні монокристали $GaAs-InAs$ отримують методами Чохральського та напрямленої кристалізації [6]. Тонкі плівки $GaAs-InAs$ отримують методами рідиннофазної [7], молекулярно-променевої [8] та МОС-гідридної [8, 9] епітаксій. Істотним обмеженням вказаних методів є залежність складу вирощеного твердого розчину від параметра ґратки матеріалу, на підкладці якого відбувається ріст. Найчастіше епітаксійно вирощується твердий розчин $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ на InP через відповідність параметрів кристалічних ґраток плівки та підкладки. У запропонованій технології вирощування мікрокристалів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$ відбувається на полікоровій пластинці, що усуває проблему відповідності параметрів ґраток підкладки і вирощуваних кристалів, притаманну іншим методам вирощування.

Мікрокристали, монокристали у формі віскерів, поперечні розміри яких на декілька порядків менші за їх довжину, є практично бездефектними кристалами, їх дослідження дозволяє виявити граничні можливості матеріалу. Такі малодфектні об'єкти є хорошим модельним матеріалом для дослідження ефектів, що спричиняються факторами зовнішнього впливу, наприклад опроміненням в потоках високоенергетичних частинок (нейтронів, електронів тощо).

Основою відтворюваної технології осадження нановіскерів з парової фази є механізм парарідина-кристал (ПРК), який ґрунтується на утворенні евтектики сплаву золото-напівпровідниковий матеріал [10]. Діаметри віскерів визначаються діаметром наночастинок золота, які попередньо наносять на підкладку шляхом використання колоїдних розчинів "наносфер" золота [11], або застосуванням спеціальних типів літографій [12]. Під час нанесення золота у вигляді плівки, яка під час нагрівання розбивається на окремі "глобули" [12], діаметри нановіскерів мають статистичний розподіл. Цей розподіл обмежує їх потенційне використання, але може стати основою для розробки технології отримання мікрівіскерів. У роботі [11] вирощування нановіскерів проводили методом МОС-гідридної епітаксії і отримали кристали твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ з $x=0,5$. Метою роботи було дослідження можливості вирощування досконалих мікрокристалів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$ з парової фази за ПРК-механізмом та виявлення закономірностей щодо температурних режимів для вирощування мікрокристалів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$ у всьому діапазоні концентрацій ($0 \leq x \leq 1$). Зростання мікрокристалів твердих розчинів відбувається в декілька етапів: на початку за механізмом ПРК вирощується масив нановіскерів, після чого створюються умови для їх конкуруючого росту, і на кінцевому етапі нановіскери найбільших діаметрів нарощуються до мікророзмірів.

Вирощування мікрокристалів

Мікрокристали твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ вирощували осадженням з парової фази, використовуючи метод хімічних транспортних реакцій. Вихідними матеріалами для вирощування мікрокристалів слугували пластини $InAs$ та $GaAs$, як газ-носій – хлористий водень HCl , тиск парів якого в ампулі становив 0,5 атм. Процеси вирощування проводили у закритих кварцових контейнерах ампульного типу довжиною 19 см і внутрішнім діаметром 1,8 см. Оскільки основою технології вирощування мікрокристалів $GaAs-InAs$ з парової фази в хлоридній системі є ПРК-механізм з використанням евтектики сплаву $In-Ga-As-Au$ ($T_{пл} \sim 500^\circ C$), для формування евтектичного розплаву в реактор вводили невелику кількість Au ($\sim 0,1$ мг), нанесеного на полікорову пластинку, розміщену в зоні росту.

Згідно з проведеними термодинамічними розрахунками основними хімічними реакціями, відповідальними за транспортування InAs та GaAs в системі GaAs-InAs-HCl, є реакції диспропорціонування хлоридів індію (InCl_2 , InCl_3) та галію (GaCl_3) [13]:



Перенесення легкого арсену відбувається за рахунок градієнта температури між зоною джерела та зоною росту.

Процес вирощування мікрокристалів твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ з парової фази за ПРК-механізмом проводили в три етапи, які відрізнялись між собою за температурним режимом та тривалістю. Вирощування проводилося в трizonній печі опору з терморегуляторами РТ-0102. Необхідний температурний режим ($T_{\text{дж}}$ – температура зони джерела, $T_{\text{р}}$ – температура зони росту) досягається за рахунок переміщення ампули вздовж температурного профілю печі. На першому етапі основним процесом було формування крапель каталізатора росту. Температура зони росту першого етапу добиралася з міркувань забезпечення потрібного температурного градієнта на другому етапі і є більшою за температуру зони росту $T_{\text{р}}$ другого етапу на 20–40 °С. Тривалість першого етапу – 15 хв. Проведення цього етапу дозволяє активувати введене в реактор золото для подальшого формування евтектичного розплаву. Другий та третій етапи процесу вирощування залежно від складу отриманих кристалів характеризуються такими температурними режимами: для мікрокристалів твердого розчину $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ з $x \leq 0,33$ температура зони джерела $T_{\text{дж}}$ вихідних матеріалів становить $800 \pm 5^\circ\text{C}$, температура зони росту кристалів $T_{\text{р}}$ становить $760 \pm 5^\circ\text{C}$ (рис. 1а); для $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ іншого складу з $x \geq 0,38$ температурний режим змінюється так: $T_{\text{дж}} = 720 \pm 5^\circ\text{C}$, $T_{\text{р}} = 640 \pm 10^\circ\text{C}$ (рис. 1б).

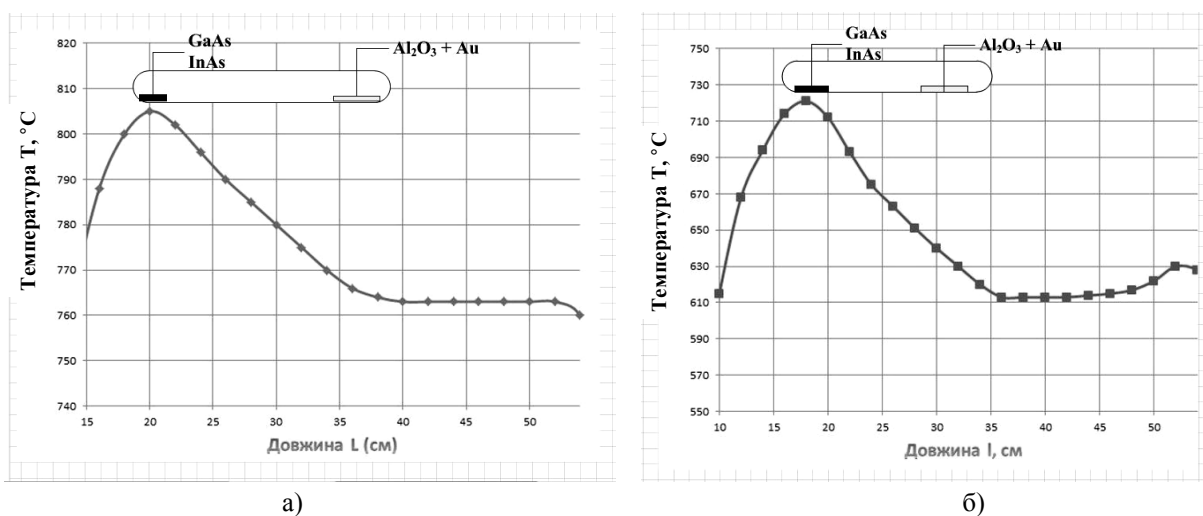


Рис. 1. Температурні профілі вирощування мікрокристалів $\text{Ga}_{0,33}\text{In}_{0,67}\text{As}$ (а) та $\text{Ga}_{0,41}\text{In}_{0,59}\text{As}$ (б) за ПРК-механізмом

На другому етапі, тривалістю 5–10 хв., відбувається швидке зародження лідерів $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ за ПРК-механізмом на основі евтектики In-Ga-As-Au за рахунок швидкого охолодження зони росту і, як наслідок, значного поперечного градієнта, при якому дифузія компонентів парогазової фази на підкладку стає ефективнішою (рис.2).

Наприкінці другого етапу пересичення спадає до рівня відповідної температурі зони росту і забезпечується вже не поперечним температурним градієнтом і “перегрітою” паровою фазою, а поздовжнім градієнтом температури між зоною джерела і зоною росту. На третьому етапі, тривалістю 2 год., відбувається нарощування мікрокристалів до потрібних розмірів.

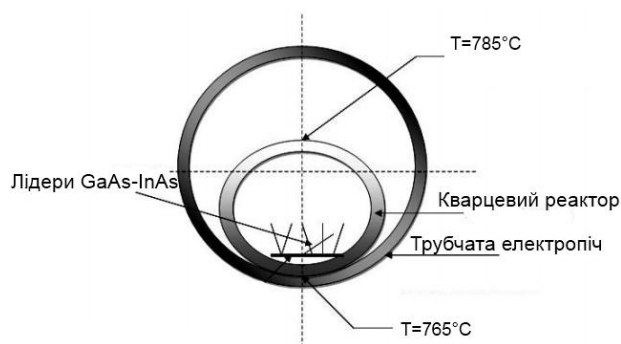


Рис. 2. Геометрія зони осадження віскерів GaAs-InAs.
Розподіл температури представлений до початку другого етапу

Дослідження складу та розрахунок параметра ґратки

Розроблена технологія вирощування мікрокристалів $Ga_xIn_{1-x}As$ дозволила отримати кристали з дзеркальними гранями довжиною до 15 мм з поперечним перерізом у вигляді трикутника з сторонами 0,2–0,3 мм. На рис. 3 наведено фотографії вирощених мікрокристалів $Ga_xIn_{1-x}As$ з парової фази, отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа JCM-5000 Neo Scope. Форма вирощених кристалів, із сферою евтектики на верхівці, підтверджує їхній ріст за механізмом пара-рідина-кристал.

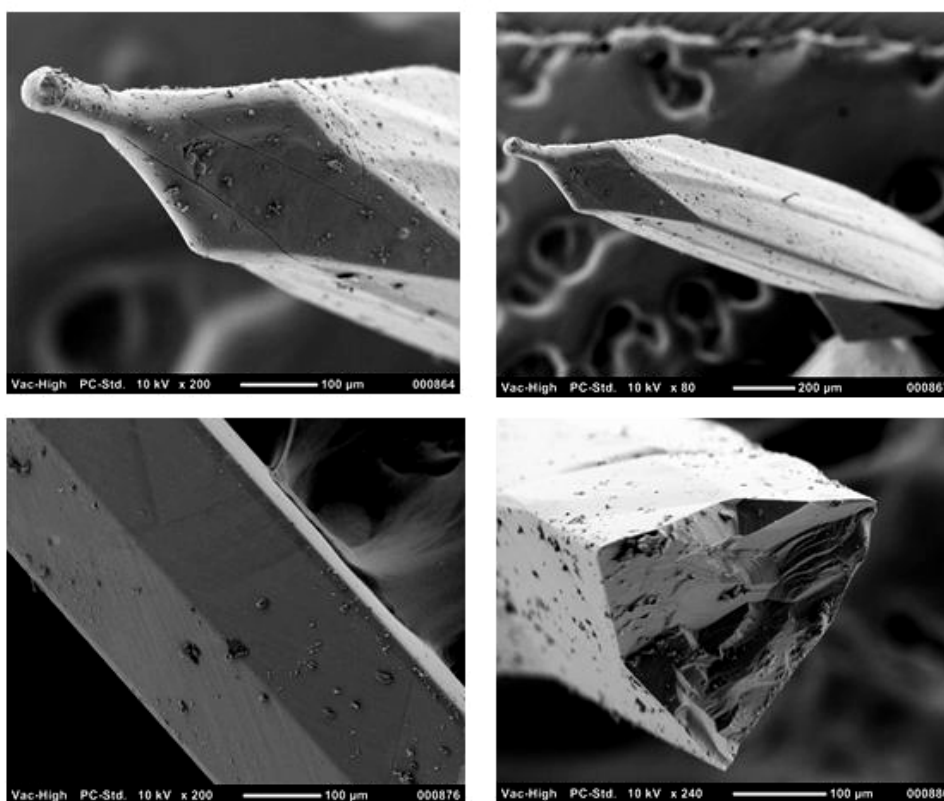


Рис.3. Мікрокристали GaAs-InAs, вирощені з парової фази. Фотографії отримані на растровому електронному мікроскопі JCM-5000 Neo Scope

Рентгенівський мікроаналіз складу вирощених мікрокристалів твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$ та дослідження їх поверхні були проведені на скануючому електронному мікроскопі РЕММА-102. Скануючий електронний мікроскоп РЕММА-102-02 поєднує функції растрового електронного

мікроскопа високої роздільної здатності та рентгенівського мікроаналізатора. Він використовується для дослідження рельєфу поверхні різних об'єктів у твердій фазі та проведення рентгенівського мікроаналізу елементного складу речовини по довжинах хвиль та енергіях квантів характеристичного рентгенівського випромінювання.

На рис. 4–5 наведені спектрограми характеристичного випромінювання досліджуваних зразків мікрокристалів з різним складом компонентів та результати обрахунку кількісного складу у вагових і атомарних процентах, виконані за допомогою програми Magallanes.

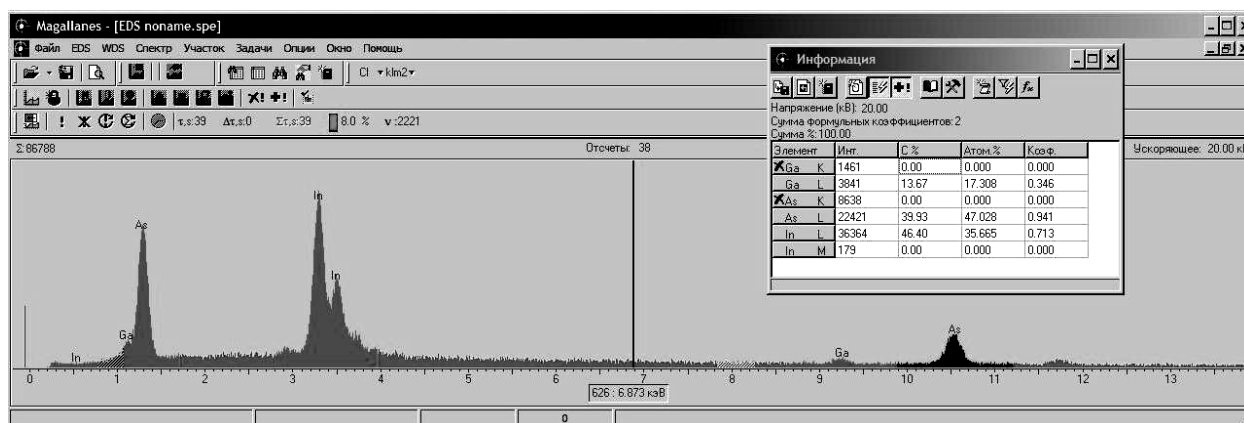


Рис. 4. Спектрограма характеристичного випромінювання мікрокристала твердого розчину $Ga_{0,33}In_{0,67}As$

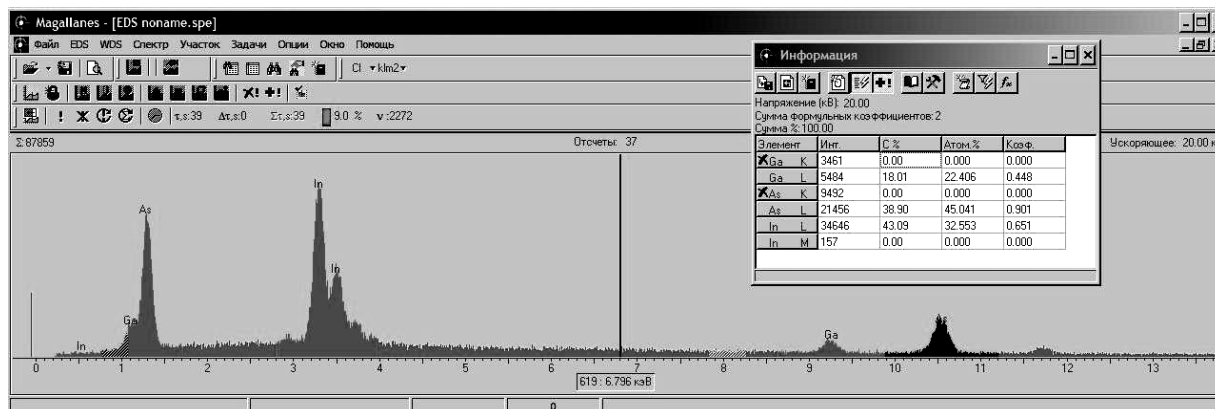


Рис. 5. Спектрограма характеристичного випромінювання мікрокристала твердого розчину $Ga_{0,41}In_{0,59}As$

Розрахунок параметра ґратки вирощених мікрокристалів проводили за допомогою закону Вегарда, який показує зміну параметра ґратки залежно від складу твердого розчину. В загальному випадку закон Вегарда можна подати рівнянням:

$$a = x \cdot a_1 + (1 - x) \cdot a_2, \tag{4}$$

де x – мольна частка розчинника; a_1 і a_2 – значення параметра ґратки розчинника та речовини, що розчиняється.

Як відомо [14], технологія вирощування мікрокристалів за ПРК-механізмом дає можливість отримувати гомогенні тверді розчини і відхилення від закону Вегарда в такому випадку є незначним.

Результати розрахунків складу кристалів та параметра ґратки твердого розчину $Ga_xIn_{1-x}As$ залежно від температури процесу вирощування наведені в таблиці.

**Параметр ґратки та співвідношення елементів третьої групи
в вирощених мікрокристалах твердих розчинів $Ga_xIn_{1-x}As$**

№	Матеріал	Температура процесу T, °C		Параметр ґратки a, Å	Вміст компонентів, моль %		Співвідношення елементів третьої групи в твердому розчині	
		T _{дж}	T _р		InAs	GaAs	I-x	x
							In	Ga
1	GaAs	–		5,6533	0	100	–	
2	Ga _{0,41} In _{0,59} As	720	640	5,8932	59	41	0,59	0,41
3	Ga _{0,38} In _{0,62} As			5,9025	62	38	0,62	0,38
4	Ga _{0,33} In _{0,67} As	800	760	5,9260	67	33	0,67	0,33
5	Ga _{0,3} In _{0,7} As			5,9368	70	30	0,7	0,3
6	InAs	–		6,0583	100	0	1	

Як бачимо з отриманих результатів, склад вирощених мікрокристалів твердих розчинів залежить від температурного режиму вирощування. При збільшенні температури зони джерела T_{дж} зменшується вміст галієвої складової в твердому розчині (x), що зумовлено, згідно з проведеними теоретичним розрахунками, зменшенням парціального тиску парів GaCl₃ [13]. Для GaCl₃ максимум парціального тиску знаходиться за температури ~700 °C. Температура зони росту впливає на склад кристалів неістотно і, разом з температурою зони джерела, створюючи потрібний градієнт, відповідає за швидкість вирощування кристалів та їх структурну досконалість. Тому збільшити вміст GaAs в вирощуваних мікрокристалах твердого розчину GaAs-InAs можна тільки за рахунок зменшення парціальних тисків парів хлоридів індію. Цього можна досягти за рахунок зменшення температури джерела InAs. Залежність складу отриманих мікрокристалів від температури свідчить про можливість контрольованого вирощування мікрокристалів твердого розчину Ga_xIn_{1-x}As різного складу методом хімічних транспортних реакцій.

Висновки

Одержані результати показали ефективність застосування механізму пара-рідина-кристал для вирощування кристалів потрібних сполук з парової фази. Проведені дослідження також показали можливість вирощування мікрокристалів Ga_xIn_{1-x}As з різним вмістом компонентів з парової фази в хлоридній системі та виявили залежність складу мікрокристалів від температурного режиму процесу вирощування. Розроблена технологія вирощування мікрокристалів твердого розчину Ga_xIn_{1-x}As з парової фази за механізмом пара-рідина-кристал дає змогу отримувати досконалі кристали з різним вмістом GaAs у твердому розчині – від 30 моль% (T_{дж} = 800 °C, T_р = 760 °C) до 41 моль% (T_{дж} = 720 °C, T_р = 640 °C) довжиною до 15 мм з поперечним перерізом у вигляді трикутника з сторонами 0,2-0,3 мм. Зміна концентрації бінарної сполуки в твердому розчині підтверджує необхідність вирощування мікрокристалів твердого розчину GaAs-InAs з різними температурами джерел арсенідів галію та індію. Для вирощування мікрокристалів твердого розчину Ga_xIn_{1-x}As з x ≥ 0,41 потрібно зменшити температуру джерела InAs для зменшення парціальних тисків хлоридів індію.

1. Химический энциклопедический словарь// Под ред. И.Л. Кнунянц – М.: Советская энциклопедия”, 1983. – 788 с. 2. <http://sales.hamamatsu.com/en/products/solid-state-division/ingaas-pin-photodiodes.php>. 3. Булаев П.В., Капитонов В.А., Лютецкий А.В., Мармалюк А.А., Никутин Д.Б., Николаев Д.Н., Падалица А.А., Пухтин Н.А., Бондарев А.Д., Залевский И.Д., Тарасов И.С.

InGaAs/GaAs/AlGaAs-лазеры с широким контактом, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии // ФТП, 2002, том 36, выпуск 9, Стр. 1144. 4. Пат. №62990. Україна, МПК (2011.01) C30B 25/00. Спосіб отримання мікрокристалів твердого розчину $In_xGa_{1-x}As$ / Большакова І.А., Кость Я.Я., Макидо О.Ю., Шуригін Ф.М., Ворошило Г.І., Стецко Р.М. (Україна) – № и 2010 01935, Заявлено 18.02.2011. Опубл. 26.09.2011, Бюл. №18 – 4 стор. 5. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э., Устинов В.М. Полупроводниковые нитевидные нанокристаллы: синтез, свойства, применения. Обзор // Физика и техника полупроводников. – 2009. –Т. 43, вып. 12. – С.1585–1628. 6. K. Nakajima, Y. Azuma, N. Usami, G. Sasaki, T. Ujihara, K. Fujiwara, T. Shishido, Y. Nishijima, T. Kusunoki Growth of InGaAs and SiGe homogeneous bulk crystals which have complete miscibility in the phase diagrams// International Journal of Materials and Product Technology, Vol. 22, N. 1–3 / 2005, p. 185 – 212. 7. Growth of high purity semiconductor epitaxial layers by liquid phase epitaxy and their characterization, S. DHAR, Bull. Mater. Sci, Vol.28, No 4, July 2005. – pp. 349–353. 8. Andreas Rosenauer, Manuel Melzer, Marco Melzer. Segregation in InGaAs/GaAs Quantum Wells: MOCVD versus MBE // Microsc. Microanal., Vol.9 (suppl.3) 230 – 2003. 9. Kuo C.P., Yuan J.S., Cohen R.M., Dunn J., Stringfellow G.B. Organometallic vapor phase epitaxial growth of high purity GaInAs using trimethylindium // Appl. Phys. Lett. 44 (5) – 1984 – P.550. 10. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Appl. Phys. Lett. – 1964. – Vol. 4 (5). – P. 89–91. 11. Regolin I., Sudfeld D., Luttjohann S., Khorenko V., Prost W., Kastner J., Dumpich G., Meier C., Lorke A., Tegude F.-J. Growth and characterisation of GaAs/InGaAs/GaAs nanowhiskers on (1 1 1) GaAs // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 298. – P. 607–611. 12. Bauer J., Gottschalch V., Paetzelt H., Wagner G., Fuhrmann B., Leipner H.S. MOVPE growth and real structure of vertical-aligned GaAs nanowires // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 298. – P. 625–630. 13. Большакова І.А., Кость Я.Я., Макидо О.Ю., Стецко Р.М., Швець О.В., Шуригін Ф.М. Моделивання фізико-хімічних процесів росту кристалів твердого розчину InAs-GaAs // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Електроніка”. – 2011. – № 708. 14. Большакова І.А., Кость Я.Я., Макидо О.Ю., Шуригін Ф.М. Твердий розчин InAsSb як перспективний матеріал для сенсорів магнітного поля в реакторах термоядерного синтезу // Складні системи і процеси, Електронне матеріалознавство і технології. – 2009. – №2.