

Физические свойства светоизлучательных твердых растворов, изопериодных антимониду галлия

*А.В. Благин¹, Л.В. Благина², Н.А. Нефедова³, И.Г. Попова¹,
О.А. Политов¹*

¹*Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону*

²*Институт технологий ДГТУ, г. Волгодонск*

³*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, г. Новочеркасск*

Аннотация: в работе содержится анализ результатов экспериментов по кристаллизации излучательных структур на основе антимонида галлия, формируемых методом термомиграции расплава в полупроводниковой матрице; структурное совершенство, электрические и оптические параметры. Предложено конструктивное решение светоизлучающего диода.

Ключевые слова: термомиграция, твердые растворы, градиентная эпитаксия, диод с мелкой мезой, антимонид галлия, фундаментальный переход, фотолюминесцентные спектры.

Введение

Возрастающий интерес в инфракрасной технике вызывают твердые растворы (ТР) АЗВ5 с фундаментальным переходом менее 1 эВ, перспективные в качестве оптоэлектронных преобразователей. Внедрение в рабочие слои изовалентных элементов, модифицирующих энергетическую структуру полупроводника (для слоев на основе GaSb это N, P, Bi) позволяет управлять оптическими параметрами активной области электронных материалов.

Особо интересно использование висмута не только как компонента, замещающего позиции элемента В5 в кристаллической решетке, но и обеспечивающего устойчивость роста на стадии фазового перехода [1,2]. В указанных работах также говорится о выравнивании стехиометрии твердого раствора, варьировании состава по координате в направлении кристаллизации, направленном изменении оптических параметров материалов, кристаллизующихся из обогащенных Bi расплавов. Препятствием

являются слабая растворимость висмута и его пассивное перемещение в диффузионном режиме кристаллизации в поле температурного градиента.

Нами исследовались процессы роста твердых растворов в условиях градиентного температурного поля. Этот метод известен как “градиентная жидкофазная эпитаксия” (ГЖЭ), “термомиграция расплава” (ТМР); он является развитием разработанного в 1950-70 г.г. метода “зонной плавки с градиентом температуры” [3]. Перечислим основные особенности и возможности метода ГЖЭ для получения слоев $AB_{1-x}C_x$ на линейных зонах: 1) в методе ГЖЭ значения избыточных концентраций компонентов, необходимых для поддержания роста крайне низки, поэтому рост происходит в условиях, максимально приближенных к равновесным и исключающих опасность возникновения объемной кристаллизации; 2) кристаллизация происходит из тонкого слоя расплава, заключенного между подложками, что имеет ряд всеми признанных преимуществ; 3) высокая изотермичность процесса упрощает технологию и устраняет ограничения, связанные с влиянием скорости охлаждения. Вследствие указанных особенностей, ГЖЭ обладает рядом преимуществ: движущая сила процесса позволяет достигнуть достаточно высоких скоростей роста и вместе с тем, хорошо регулируема; обеспечена возможность осуществления непрерывной подпитки из кристалла-источника без нарушения равновесности процесса; оборудование и сама технология относительно несложны, что дает возможность получения как тонких эпитаксиальных пленок, так и объемных слоев, состав которых успешно контролируется и по площади, и по толщине. Перемещение линейной зоны через полупроводниковую матрицу дает трехслойную структуру, которая при соответствующем подборе лигатуры зоны и исходного полупроводника содержит два параллельных p-n-перехода. Ширина слоев структуры определяется размером исходного кристалла, зон, зазором между ними; характеристики формируемого твердого раствора

определяются составом расплава и температурно-временным режимом ГЖЭ [4,5].

Важной особенностью ГЖЭ на линейных зонах является возможность получения в одном технологическом цикле многослойной структуры с любым числом тождественных или различных слоев, что обеспечивает идентичность свойств образующихся р-п-переходов. Данная особенность используется для получения диодов Ганна, многоканальных фотоприемных и светоизлучательных устройств и других полупроводниковых приборов.

Обсуждение результатов исследований

Для процессов кристаллизации твердых растворов был определен диапазон температур от 890 до 910 К, исходя из перечисленных выше факторов. Верхний предел обусловлен резким возрастанием скорости термомиграции, и, как следствие, увеличением концентрации дефектов. Нижняя граница соответствует началу процесса кристаллизации, при котором смачивание матрицы расплавом впервые является полным.

Режимы процесса ГЖЭ в пределах выбранного диапазона оптимизировались по таким параметрам, как длина волны, соответствующая фундаментальному переходу (расчет по энергии запрещенной зоны бинарных составляющих твердого раствора), малое решеточное несоответствие (менее 0,4 %), малое расхождение по коэффициентам термического расширения (КТР) растущего ТР и матрицы (менее 10 %). Гомогенизация осуществлялась при температурах на 150 К выше температуры роста в отсутствие подложек антимонида галлия ($T_L = 985$ К) в течение 150 мин. Следующий этап состоял в охлаждении до $T = 295$ К. Далее формировалась ростовая композиция-“сэндвич”, ограниченная двумя подложками антимонида галлия (100).

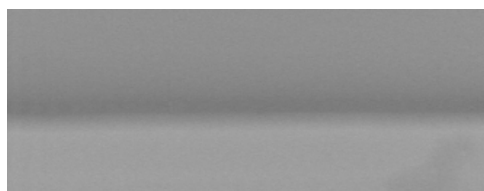


Рис. 1. – Поперечный скол ТР GaSbBi ($\times 750$)

После дополнительной гомогенизации расплава при температуре, превышающей температуру роста на 5-7 К в течение 45 мин., температуру композиции снижали на расчетную величину ΔT от 5 до 15 К в зависимости от расчетного состава.

Конструкция теплового узла позволяла поддерживать в рабочем объеме градиент температуры до 45 К/см. Толщина расплава варьировалась от 25 до 200 мкм. Слои ТР GaSbBi имели высокое структурное совершенство, с резко выраженной поверхностью раздела “подложка-слой” (рис.1).

Для оптимизации процесса ГЖЭ и определения технологических параметров формирования твердых растворов приборного качества изучалась кинетика роста слоев.

Экспериментально зависимость скорости роста от толщины зоны определялась согласно методике “меток времени”, изложенной в работе [4].

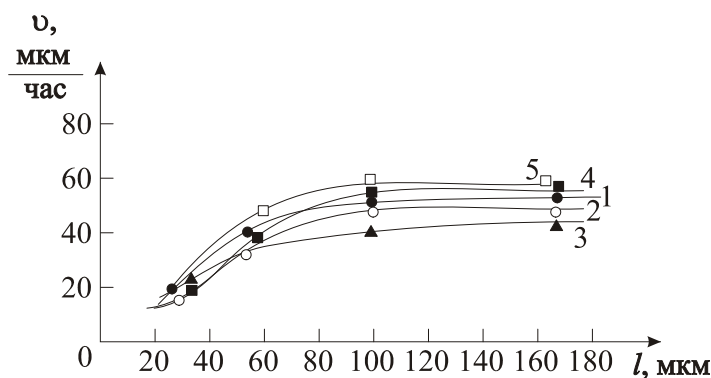


Рис. 2. – Скорость роста как функция толщины расплава

для систем GaSb (кривая 4, расплав – галлий, температура 900 К) и GaSbBi (состав зон GaBi 0.7-0.3 – кривая 1, 0.6-0.4 – кривая 5, температура 897 К, состав зон GaBi 0.6-0.4 – кривая 2, температура 906 К, GaBi 0.2–0.8, кривая 3, температура 906 К)

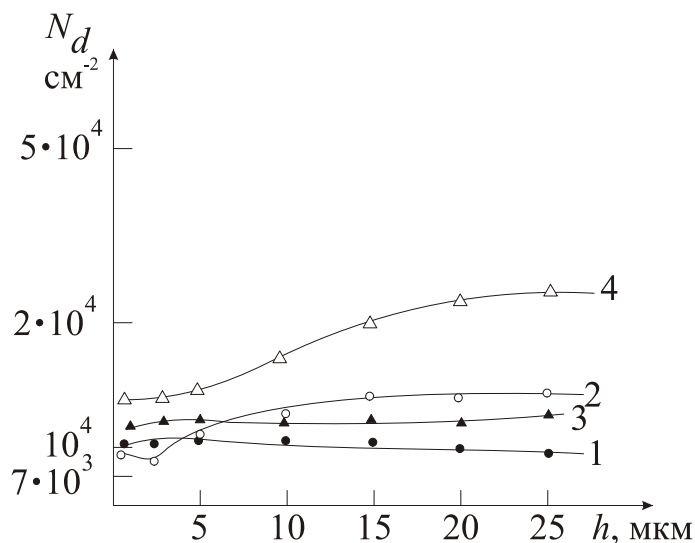


Рис. 3. – Распределение плотности дислокаций по толщине слоев GaSb(2), GaSb_{0.997}Bi_{0.003}(4), T = 897 K, GaSb_{0.995}Bi_{0.005}(3), T = 897 K, и GaSb_{0.995}Bi_{0.005}(1), T = 906 K

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости $\nu(l)$. Всюду наблюдается область роста скорости (при толщинах расплава менее 40 мкм) и ослабление влияния толщины в диффузионном режиме (при толщинах расплава 100 мкм и более). Скорость миграции смешанного расплава (GaBi) возрастает при увеличении доли висмута.

Исследования состава, выращенного ТР антимолида-висмутида галлия, показали растворимость Bi на уровне не более 0,5 атомных процентов, что соответствует данным [1,2,6]. Анализ структурного совершенства слоев ТР GaSbBi/GaSb был основан на исследовании дислокационного профиля слоя – по сколам, методом послойного травления. На поверхности раздела матрицы и слоя плотность дислокаций достигала высоких значений ($N_D > 2 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$), выше, чем в слое. То есть, слои не наследовали дислокационную систему подложки. Скачок состава на гетерогранице свидетельствует о высоком значении упругих напряжений в слое и, как следствие, их влиянии на энергетическую структуру носителей заряда в слое.

Рис. 3 иллюстрирует эффект “молекулярного решета”, отмеченного нами в работе [4] (кривые 1,2,4) – снижение плотности дефектов по координате роста слоя. Видно, что снижению плотности дислокаций способствует увеличение растворимости Вi и повышение температуры роста до 906 К.

Зависимость концентрации электронов от координаты роста исследовалась двумя методами [8]: а) люминесцентным – по известной зависимости спектральной ширины полосы фундаментального перехода от концентрации носителей и по интенсивности кривой полосы излучения; б) холловским – тип проводимости, концентрацию электронов и их подвижность измерялись на основе измерений коэффициента Холла в слабом магнитном поле и удельной электропроводности материала. Относительная погрешность не превышала 0,05. Ландшафт носителей определялся при послойном стравливании. Подложка стачивалась на 1-м этапе – шлифованием, затем – обработкой активными химическими травителями. Зависимость концентрации электронов от координаты роста для систем $\text{GaSb}_{0.997}\text{Bi}_{0.003}$ и $\text{GaSb}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}$ представлена на рис. 4.

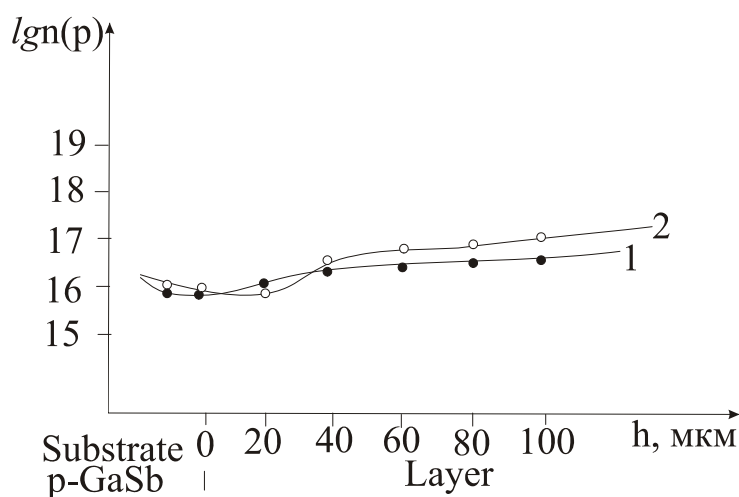


Рис. 4. – Распределение носителей заряда TP GaSbBi по координате роста: 1 – $\text{GaSb}_{0.997}\text{Bi}_{0.003} \div \text{Zn}$, 2 – $\text{GaSb}_{0.995}\text{Bi}_{0.005} \div \text{Zn}$

На рис. 4 просматриваются три характерных участка. На кривой 1 (примесь Zn , $GaSb_{0,997}Bi_{0,003}$) концентрация электронов в области слоя, соседней с подложкой вначале падает, на больших толщинах ($h > 30$ мкм) возрастает и достигает максимальных значений на толщине 55 мкм; кривая 2 соответствует слою с высоким содержанием висмута (примесь Zn , $GaSb_{0,995}Bi_{0,004}$) концентрация электронов у гетерограницы спадает существенно, затем имеет место некоторое ее увеличение.

Результаты исследований распределения и подвижности электронов эпитаксиальных слоев приведены в таблице 1. Из приведенных данных можно заключить факт роста концентрации носителей заряда (по сравнению с ее значениями в матрице антимонида галлия с ростом концентрации висмута).

Таблица № 1

Подвижности и концентрация носителей заряда электронов в слоях ТР $GaSb_{1-x}Bi_x$ при 295 К

| х, мол. дол. | $\mu, \text{см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ | Концентрация электронов, $\times 10^{-16} \text{см}^{-3}$ |
|--------------|--|---|
| 0 | 2800 | 1,2 |
| 0,0020 | 7200 | 2,4 |
| 0,0025 | 7500 | 2,8 |
| 0,0030 | 7100 | 4,7 |
| 0,0050 | 8200 | 7,3 |

Наиболее значимыми в прикладном аспекте исследуемых материалов являются оптические свойства твердых растворов. При исследовании фотолюминесцентных характеристик антимонида-висмута галлия в сравнении с подложечным материалом ($GaSb$) можно зафиксировать такие отличия, как: смещение максимума спектральной полосы люминесценции в

зависимости от состава эпитаксиального слоя; изменение характеристик, связанное с особенностями энергетической структуры материала в сравнении с основой – GaSb и генерация центров безызлучательной рекомбинации. Физика изменения оптических свойств состоит в процессе перехода носителей заряда из прямого минимума в непрямой и соответствующим ростом вклада актов безызлучательной рекомбинации.

Фотолюминесцентные спектры ТР GaSbBi/GaSb изображены на рис. 5. Энергетическая структура GaSb незначительно изменяется внедрением висмута вследствие его низкой концентрации в твердом растворе, однако изменение величины фундаментального перехода составляет уже около 1 мэВ, что дает возможность применения исследуемого ТР в светодиодных структурах с варьируемой длиной волны.

Прямозонный антимионид галлия GaSb имеет ширину запрещенной зоны, описываемую в диапазоне рабочих температур зависимостью [1] (интервал вблизи 1,7 мкм).

$$E_g = 0,815 - 0,02 \times (0,07T + 2,5) \text{ эВ.}$$

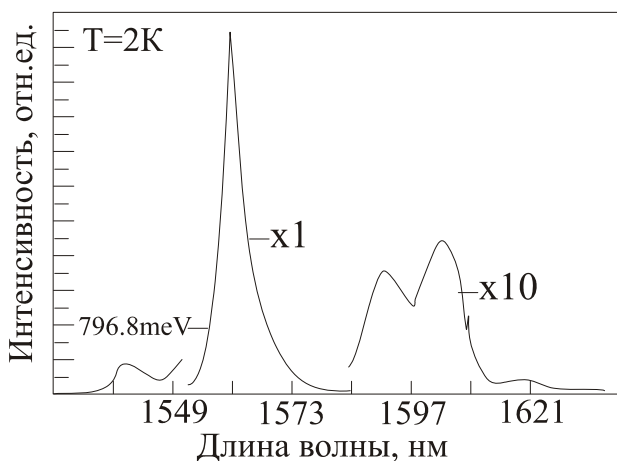


Рис. 5. – Фотолюминесцентные характеристики ТР GaSb_{0.998}Bi_{0.002}

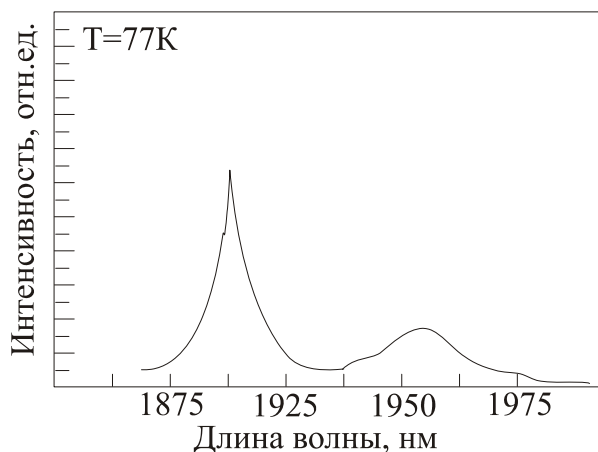


Рис. 6. – Фотолюминесцентные характеристики ТР GaSb_{0.995}Bi_{0.005}

Фотолюминесцентные характеристики и интенсивность рекомбинационного излучения по координате роста определялись на косых шлифах структур [8]. Угол наклона плоскости нового шлифа варьировался от 0,1 до 10°. Погрешность в определении положения максимума спектров составила 0,001 эВ. Полуширина кривой излучения в зависимости от состава твердого раствора изменялась в пределах 25–60 мэВ при $T=77$ К, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве образцов.

Традиционным способом снижения порогового тока излучения является применение полосковой геометрии. Этот метод основан на ограничении области накачки лазерного кристалла, что связано с высокими значениями плотности тока в рабочей области кристалла. Сужение области движения электронов достигается, как правило, двумя путями: применением плоских слоев с узкой контактной полоской и использованием структур с встроенным ограничением по току. На рис. 7 представлено схематическое изображение лазерного диода полосковой геометрии с “мелкой мезой” [9]. На лазерных СИД с подобной геометрией была впервые осуществлена лазерная генерация при комнатной температуре [10], поэтому в технологии оптоэлектронных устройств можно предложить такую конструкцию для источников когерентного излучения, активных в спектральном интервале вблизи 1,85 мкм.

Изменения электромагнитных параметров вызваны модификацией электронной структуры, в частности, присутствием в твердой фазе висмута, что характерно вообще для сложных систем, как показано в настоящей работе, а также в наших работах и работах других авторов [11-14], где описаны соответствующие механизмы модификации физических свойств материалов электронной техники.

Исследованные здесь материалы будут эффективны в длинноволновых волоконно-оптических линиях связи, инфракрасных датчиках

газоанализаторов и других ИК-устройствах, ИК-спектрометрических устройств анализа различных материалов и сред. Оценки потерь излучения в оптоволокнах в диапазоне вблизи 1,9 мкм, сделанные нами, не превышают 0,01 дБ/км. Это на порядок ниже существующих значений в традиционных ИК диапазонах вблизи 1,3 и 1,55 мкм.

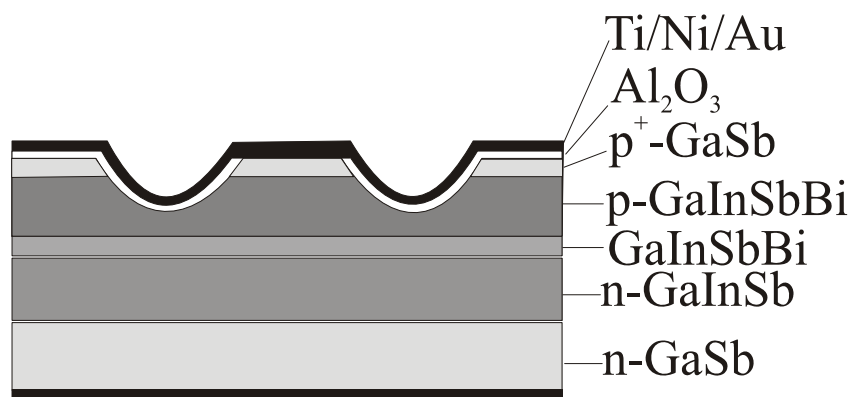


Рис. 7. – Схема лазерного СИД с полосковой геометрией

Заключение

В работе описаны свойства новых материалов оптоэлектронной техники – твердых растворов $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x \leq 0,005$), полученных методом градиентной жидкофазной эпитаксии.

Анализ кинетики процесса кристаллизации эпитаксиальных слоев показал, что скорость миграции галлий-висмутового расплава увеличивается с концентрацией висмута в расплаве и ростом температуры термомиграции, что дает возможность управления составом ТР и эксплуатационными характеристиками формируемого материала.

Эксперименты по исследованию структурного совершенства слоев GaSbBi показали, что плотность дислокаций на поверхности раздела “матрица-слой” выше, чем в ТР и подложке. Метод ГЖЭ, по мнению авторов, предпочтителен для получения элементной базы оптоэлектронной техники ИК диапазона.

Таким образом, ТР GaSbBi/GaSb являются перспективными материалами как источники когерентного излучения, действующие при температурах до 300 К в диапазоне вблизи 1,85 мкм.

Литература

1. Лозовский В.Н., Лунин Л. С., Благин А.В. Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных полупроводниковых материалов. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
2. Gladkov, P., E. Monova and J. Weber, 1995. Liquid phase epitaxy and photoluminescence characterization of p-type GaSb layers grown from Bi melts. J. Cryst. Growth, 146: pp. 319-325.
3. Лозовский В.Н. Зонная плавка с градиентом температуры. М.: Metallurgiya, 1972. 240 с.
4. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Metallurgiya, 1987. 232 с.
5. Физика кристаллизации и дефектов твердотельных структур на микро- и наномасштабе / Благин А.В., Калинин В.В., Лебедев В.И., Лунин Л.С., Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2009. 288 с.
6. Благин А.В., Баранник А.А., Севостьянов А.С. и др. Исследование условий формирования многослойных гетероструктур InSb<Bi>/InSb и GaSb<Bi>/GaSb методом жидкостной эпитаксии // Тр. IX Междунар. науч.-техн. конф. "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники". Таганрог: Дивноморское, 12-17. IX, 2004. С. 244-246.
7. Яковлев Ю.П. Инфракрасная оптоэлектроника на основе многокомпонентных твердых растворов антимонида галлия: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10 / Яковлев Юрий Павлович. - СПб., 1995. - 48 с.

8. Коваленко В.Ф. Методы контроля эпитаксиальных слоев в полупроводниках переменного состава // Автометрия. 1990. №6. С. 54-64.

9. Воробьев Л.Е., Софронов А.Н., Фирсов Д.А. Лазерные диоды для фотодинамики // Фотоника. 2012. №1. С. 20-23.

10. Основы оптоэлектроники / Я.Суэмацу, С.Катаока, К.Кисино и др., М.: Мир, 1988. 288 с.

11. Благин А.В., Благина Л.В., Нефедова Н.А. и др. Сложные системы электронной техники на основе антимонида галлия: исследование характеристик в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии // Современные наукоемкие технологии. 2016. №8-2. С. 199-204.

12. Ершов И.В., Илясов В.В., Попова И.Г. Электронная структура и магнитные свойства квазидвумерных систем MeO (Me = Mn, Fe, Co, Ni) в ферромагнитном упорядочении // Инженерный вестник Дона, 2014, № 3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2519

13. Piyasov, V.V., B.C. Meshi, N.V. Chuong, I.V. Ershov and N.D. Chien, 2016. Modulation the Band Structure and Physical Properties of the Graphene Materials with Electric Field and Semiconductor Substrate. Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications (issue 175), Springer.

14. Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А. и др. Исследования высокотемпературного мультиферроика феррита висмута, легированного самарием // Инженерный вестник Дона, 2015, № 4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3428

References

1. Lozovskiy V.N., Lunin L. S., Blagin A.V. Gradientnaya zhidkofaznaya kristallizatsiya mnogokomponentnykh poluprovodnikovyykh materialov [Gradient liquid-phase crystallization of multicomponent semiconductor materials]. Rostov-na-Donu. SKNTs VSh, 2003. 376 p.

2. Gladkov, P., E. Monova and J. Weber. *J. Cryst. Growth*, 1995. № 146. pp. 319-325.
 3. Lozovskiy V.N. *Zonnaya plavka s gradientom temperatury* [Zone melting with a temperature gradient]. M. Metallurgiya, 1972. 240 p.
 4. Lozovskiy V.N., Lunin L.S., Popov V.P. *Zonnaya perekristallizatsiya gradientom temperatury poluprovodnikovyykh materialov* [Zone recrystallization by a temperature gradient of semiconductor materials]. M. Metallurgiya, 1987. 232 p.
 5. *Fizika kristallizatsii i defektov tverdotel'nykh struktur na mikro- i nanourovne* [Physics of crystallization and defects of solid-state structures at the micro- and nano-levels]. Blagin A.V., Kalinchuk V.V., Lebedev V.I., Lunin L.S., Rostov-na-Donu. YuNTs RAN, 2009. 288 p.
 6. Blagin A.V., Barannik A.A., Sevost'yanov A.S. i dr. *Tr. IX Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. "Aktual'nye problemy tverdotel'noy elektroniki i miroelektroniki"* [Tr. IX Intern. Scientific-Techn. Conf. "Actual problems of solid-state electronics and world electronics"]. Taganrog: Divnomorskoe, 12-17. IX, 2004. pp. 244-246.
 7. Yakovlev Yu.P. *Infrakrasnaya optoelektronika na osnove mnogokomponentnykh tverdykh rastvorov antimonida galliya* [Infrared optoelectronics based on multicomponent solid solutions of gallium antimonide]. avtoref. dis. ... d-r fiz.-mat. nauk: 01.04.10 / Yakovlev Yuri Pavlovich. SPb., 1995.- 48 p.
 8. Kovalenko V.F. *Avtometriya*. 1990. №6. pp. 54-64.
 9. Vorob'ev L.E., Sofronov A.N., Firsov D.A. *Fotonika*. 2012. №1. pp. 20-23.
 10. *Osnovy optoelektroniki* [Fundamentals of optoelectronics]. Ya.Suematsu, S.Kataoka, K Kisino i dr., M. Mir, 1988. 288 p.
 11. Blagin A.V., Blagina L.V., Nefedova N.A. i dr. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2016. №8-2. pp. 199-204.
-



12. Ershov I.V., Ilyasov V.V., Popova I.G. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, № 3 URL: [ivdon.ru/ ru/magazine/archive/n3y2014/2519/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2519/).

13. Ilyasov, V.V., B.C. Meshi, N.V. Chuong, I.V. Ershov and N.D. Chien, 2016. Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications (issue 175), Springer.

14. Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A. i dr. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, № 4 URL: [ivdon.ru/ ru/magazine/archive/n4y2015/3428](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3428).