

---

## Эпитаксиальные пленки GaInAsBi на основе арсенида индия – новый материал инфракрасной светотехники

А.В. Благин<sup>1</sup>, Л.В. Благина<sup>2</sup>, И.Г. Попова<sup>1</sup>, В.В. Нефедов<sup>3</sup>, Н.А. Нефедова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет гражданской авиации,  
Москва

<sup>3</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени  
М.И. Платова, Г. Новочеркасск

**Аннотация:** Обсуждаются результаты теоретического и экспериментального исследования процессов синтеза тонкопленочных структур GaInAsBi, формируемых на подложках InAs в поле температурного градиента. Изучены особенности межфазного взаимодействия в системе In-As-Sb в присутствии изовалентных растворителей (In, Bi). Определены значения параметров взаимодействия и коэффициентов распределения компонентов системы. Представлены оптимальные технологические режимы получения гетероструктур на основе InAs. Экспериментально изучены свойства поверхности эпитаксиальных слоев. Установлено, что главными управляющими параметрами являются температура термомиграции и ее градиент. Показано, что синтезированные полупроводниковые материалы могут найти эффективное применение в электронных устройствах нового поколения – электрооптических модуляторах и сверхчувствительных сенсорных элементах.

**Ключевые слова:** эпитаксиальная структура, кристаллизация, перекристаллизация, расплав, коэффициент сегрегации, металлоорганическое соединение, вольтовая чувствительность, ближний ИК-диапазон, твердый раствор, оптическая характеристика.

### Введение

Современная светотехника ближнего ИК-диапазона (1,5...5,5 мкм) основана на эпитаксиальных структурах, полученных в узкозонных системах на подложках GaSb, InAs, InSb [1,2]. Высокая подвижность носителей и наличие дополнительных пиков фотолюминесценции [2] – особенности, обеспечивающие эффективность работы устройств на основе узкозонных твердых растворов A3B5. Наличие трех и более компонентов в гетеросистеме позволяет эффективно управлять рабочими параметрами приборов [2,3]. В последние годы быстро развивается наноэлектроника, основанная на многокомпонентных гетероструктурах [4,5].

Одним из факторов, сдерживающих распространение этих материалов – повышенные требования к структурному совершенству и стабильности

электрофизических характеристик [6]. Как правило, необходимо использование таких дорогостоящих технологий, как молекулярно-пучковая эпитаксия [2, 7] и осаждение из газовой фазы с использованием потоков металло-органических соединений [2]. Однако ряд материалов может быть синтезирован более экономичными методами (например, путем миграции жидких зон в градиентном температурном поле [2]) при специальной модификации светоизлучающих слоев в процессе роста – создании мезоструктуры [3, 8])

Отметим несколько сложных моментов в технологии узкозонных гетеросистем АЗВ5. Прежде всего, это наличие широкого диапазона эвтектических составов; повышенная вероятность генерации дислокаций и спинодального распада твердых растворов и низкая растворимость Вi в финишных слоях [9]. Во многом эти проблемы решаются или обходятся в условиях зонной перекристаллизации матричных слоев в поле температурного градиента [2, 3, 10].

В настоящей работе обсуждаются возможности указанного метода для получения новых материалов светотехники ИК-диапазона – гетероструктур Ga-In-As-Vi.

## **1. Экспериментальные исследования процесса кристаллизации квазичетверных пленок в системе Ga-In-As-Vi**

В качестве основы растворяющей фазы использовался висмут, который в малых концентрациях входит в подрешетку мышьяка. Миграция висмутсодержащих жидких зон стабилизирует температурное поле, поскольку теплопроводность Вi в несколько раз ниже теплопроводности индий-галлиевых расплавов [2].

Стадией перекристаллизации роль висмута не исчерпывается легирование им поверхностных слоев снимает требования к кинетическим характеристикам переноса носителей заряда в полупроводниковых

структурах и, как следствие, к толщине поверхностных слоев. Высокая подвижность электронов, как показано в [5], достигается при таком уровне их пространственного ограничения в слое, когда в энергетическом спектре носителей возникают дополнительные неглубокие уровни. Для этого необходимо, чтобы толщина  $d$  слоя была сопоставима с длиной дебройлевской волны электрона:  $d \sim \lambda_{Br} \sim \frac{h}{\sqrt{2m^*E}}$ ,

где  $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка;  $m^*$  – эффективная масса;  $E$  – энергия носителей заряда. В металлических и широкозонных полупроводниковых системах эффективная масса близка к массе покоя электрона ( $m^* \approx m_0$ ), длина волны де Бройля  $\lambda \sim 1$  нм, т.е., сопоставима с постоянной решетки. В узкозонных материалах ситуация несколько иная:  $m^* \sim 0,01 m_0$  и значения длины волны де Бройля в них близки к классическим (около 0,1 мкм, т.е. на 2 порядка больше). Таким образом, толщина  $d$  поверхностного слоя, достаточная для квантования энергетического спектра может составлять 100 нм и выше. Это упрощает технологический процесс, в котором для получения тонких пленок необходимо соблюдение требования плоскопараллельного осаждения слоев. Вторая проблема, которая при этом возникает – низкие значения коэффициента распределения висмута (отношение концентрации компонента в твердой фазе к его содержанию в жидкой) – обычно менее 0,1. Однако при подпитке растущего слоя из расплава, состоящего на 75 % и более из висмута, можно достичь равномерного легирования по координате роста.

Данные составов фаз, равновесных при температурах кристаллизации (850...910 К), рассчитанных методом, описанным в [2], приведены в таблице 1.

Интервалы значений коэффициентов распределения: галлия 5,2...7,4; индия 0,83...3,55; мышьяка 17,9...19,0; висмута 0,01...0,02.

Температура в центральной части зоны составляла 875,5 К. Соответствующий состав располагается вне области неустойчивости. Характер изменения коэффициентов сегрегации виден на рис.1.

Таблица № 1

## Составы фаз систем GaInAsBi

Расплав, ат. %				Твердый раствор, ат. %				Коэффициенты сегрегации $X_i^S/X_i^L$			
$X_{Ga}^L$	$X_{In}^L$	$X_{As}^L$	$X_{Bi}^L$	$X_{Ga}^S$	$X_{In}^S$	$X_{As}^S$	$X_{Bi}^S$	$K_{Ga}$	$K_{In}$	$K_{As}$	$K_{Bi}$
0,84	36	2,6	67	5,17	44,83	49,20	0,80	6,15	1,24	18,90	0,010
				5,63	44,37	49,17	0,83	6,14	1,37	18,90	0,012
0,70	54	2,7	45	5,16	44,84	49,30	0,70	7,42	0,83	18,26	0,016
				3,65	46,35	49,53	0,47	5,21	0,86	18,40	0,015
0,70	13	2,7	85	4,63	45,37	48,42	1,60	6,61	3,49	17,90	0,019
				4,25	45,75	49,18	0,82	6,07	3,52	18,21	0,010

Использование обогащенных висмутом зон позволяет добиться устойчивого распределения As: видно, что его коэффициент сегрегации практически постоянен и принимает значения 18...19. Некоторое снижение имеет место для коэффициента галлия, от 7,4 до 5,2 при использовании индий-висмутовых зон.

Исследования зависимости скорости термомиграции от толщины плоской жидкой зоны иллюстрируются рис. 2. При изменении ориентации пластин матричного и подпитывающего кристаллов имело место монотонное смещение кривых скорости роста. При этом кинетика менялась преимущественно при варьировании положения матричной подложки. Т.е., скорость роста  $V(l)$  более чувствительна к процессу затвердевания расплава, чем к растворению слоев источника.

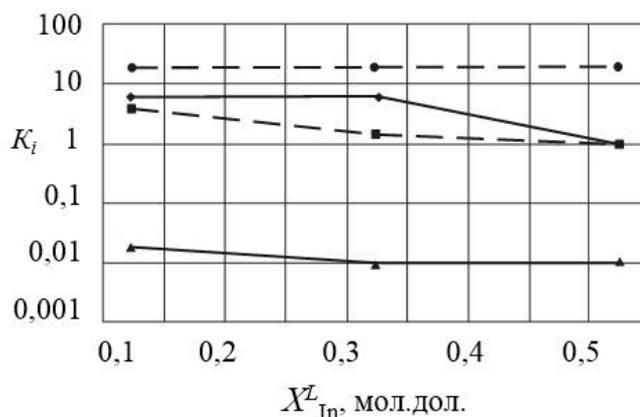


Рис. 1. – Зависимость коэффициентов распределения компонентов  $K_i$  от содержания индия  $X_{In}^L$  в расплаве. Система Ga-In-As-Bi: ▲ –  $K_{Bi}$ ; ■ –  $K_{In}$ ; ◆ –  $K_{Ga}$ ; ● –  $K_{As}$

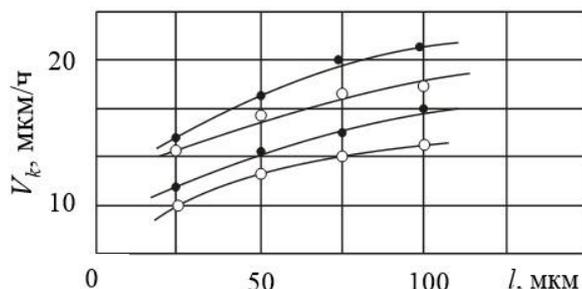


Рис. 2. – Скорости термомиграции в системе Ga-In-As-Bi. Температура процесса 780 К. Кривые (снизу вверх) соответствуют ориентациям матричной/подпитывающей пластин (100)/(100); (100)/(111); (111)/(111); (111)/(100)

## 2. Исследования структурного совершенства и оптических характеристик твердых растворов

Были также проведены микроскопические исследования рельефа поверхности твердых растворов. На основе результатов этих исследований выявлены закономерности образования дефектов поверхности и установлен механизм кристаллизации. Наибольшее значение скорости термомиграции практически для всех твердых растворов АЗВ5 соответствует значениям толщины  $l$  расплава от 75 до 250 мкм. Меньшие значения соответствуют

кинетическому режиму градиентной эпитаксии, когда велика конкуренция процессов кристаллизации и растворения. В случае экстремально широких зон ( $l = 300$  мкм и более) реализуется диффузионный режим, при котором скорость роста стабилизируется или (в случае обогащенных  $V_i$  расплавов) даже снижается, что, как упоминалось во введении, обусловлено низкой теплопроводностью жидкой фазы.

Сэндвич «матричная пластина – расплав – кристалл-источник» формировался так, что толщина жидкой зоны на старте задавалась шириной зазора, выставляемого как расстояние между ограничивающими графитовыми кольцами (особенности технологии см [2]). Скорость роста определялась в предположении ее постоянства как отношение толщины эпитаксиального слоя с учетом стравленных поверхностных областей ко времени процесса термомиграции.

Исследования форм рельефа поверхности слоев, в которых содержится информация об особенностях кинетики кристаллизации и механизмах роста, проводились с использованием оптического микроскопа МИМ-2009А, снабженного цифровым интерфейсом. Детали поверхностных фигур изучались на электронном микроскопе QUANTA 200. Характерная поверхность эпитаксиального слоя отображена на рис. 3 (температуры процесса 850...865 К, градиент температуры в рабочей зоне до 55 К/см). На участке просматривается несколько точек, возникающих при первичной обработке поверхности слабым раствором оксидом хрома  $Cr_2O_3$  в водном наполнителе с пониженным содержанием плавиковой кислоты (HF: H<sub>2</sub>O 1:8).

Эти точки возникают в местах выхода дислокаций на поверхность и при оптимальных условиях роста соответствуют плотности распределения не более  $10^5$  см<sup>-2</sup>.

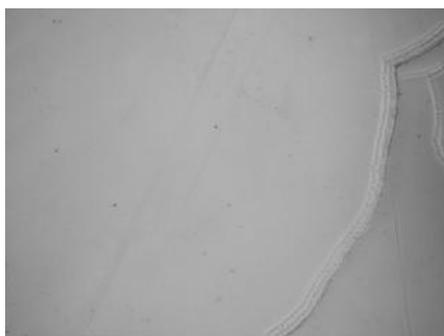


Рис. 3. – Поверхность твердого раствора GaInAsBi с точками выхода дислокаций. Увеличение  $\times 200$

Снижение поверхностной плотности дислокаций, как видно из рис. 4, имело место при использовании зон с долей висмута 75...80 % и градиентах температуры  $\nabla T = 45$  и  $50$  К/см. При дальнейшем обогащении расплава Bi (выше 85 %) наблюдалось антиструктурное внедрение висмута [11] в поверхностные слои. Если же зоны состояли на 50 % и более из индия, происходила дестабилизация кинетических процессов термомиграции (блокировка зон на старте, возникновение разности скоростей растворения и кристаллизации, что приводило к изменению толщины зон и т.д.).

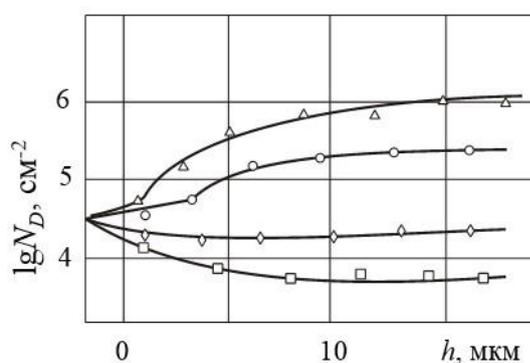


Рис. 4. – Плотность дислокаций в слоях GaInAsBi, обозначения при кривых:  $\nabla T = 35$  К/см, доля  $x$  Bi в расплаве 50 %;  $\circ$  –  $\nabla T = 45$  К/см,  $x = 0,65$ ;  $\diamond$  –  $\nabla T = 45$  К/см,  $x = 0,75$ ;  $\square$  –  $\nabla T = 50$  К/см,  $x = 0,80$ . Температура центра жидкой зоны 855 К

Исследовались фотоэлектрические свойства пленок GaInAsBi. Для исследования фоточувствительности использовалась установка К54.410, снабженная источником излучения и комплексом усилителей. Погрешность измерения не превышала 10 %. Чувствительность определялась по напряжению сигнала (так называемая вольтовая чувствительность  $S_f$ ). Величина максимальной интегральной чувствительности составила 85 В/Вт. Максимум монохроматической чувствительности структуры с содержанием Bi 0,7 ат. % составил 115 В/Вт; для твердого раствора с  $X_{\text{Bi}}^{\text{S}} = 1,6$  ат. % наблюдался пик 137 В/Вт (рис. 5, а). Для определения обнаружительной способности  $D^*$  фоточувствительных поверхностей определялись напряжения шума датчика в зависимости от приложенного напряжения. Измерения проводились на частоте, соответствующей определению вольтовой чувствительности (1 кГц). Были зафиксированы значения интегральной обнаружительной способности  $3,5 \cdot 10^9$  см·Гц<sup>1/2</sup>·Вт<sup>-1</sup> и  $8,2 \cdot 10^9$  см·Гц<sup>1/2</sup>·Вт<sup>-1</sup> (содержание висмута в твердой фазе 0,7 и 1,6 ат. % соответственно, рис. 5, б). Для расчета времени жизни  $\tau$  фотоносителей использовалось выражение [1]:

$$\tau = \frac{R_f \cdot h \cdot c \cdot (n_{0e} \mu_e + n_{0h} \mu_h) \cdot A \cdot d}{V_b \cdot (\mu_e + \mu_h) \cdot (1 - e^{-2\alpha d}) \cdot \lambda},$$

где  $V_b$  – монохроматическая вольтовая чувствительность,  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света в вакууме;  $\mu_e$ ,  $\mu_h$  – подвижности электронов и дырок соответственно;  $n_0$ ,  $p_0$  – равновесные концентрации носителей;  $\alpha$  – коэффициент поглощения;  $A$  – площадь фоточувствительной области;  $d$  – толщина рабочих слоев. Расчетное значение  $\tau$  не превышало 3 нс. Это свидетельствует о возможной эффективности пленок GaInAsBi в качестве переключателей оптоэлектронных схем.

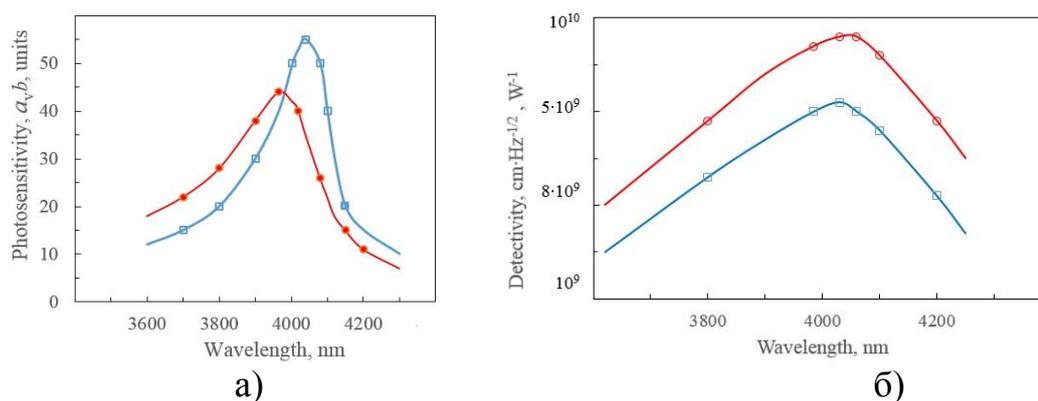


Рис. 5. – Спектральные характеристики слоев GaInAsBi:

а) фоточувствительность, Bi: ● - 0,7 ат. %, □ – 1,6 ат. %;

б) детектирующая способность: Bi: □ - 0,7 ат. %, ● – 1,6 ат. %

### Заключение

В работе исследованы термодинамические свойства – фазовые равновесия в двухфазных системах GaInAs, легированных висмутом в условиях метода градиентной жидкофазной эпитаксии. Рассмотрены процессы дефектообразования и формирования поверхности твердых растворов. Детально исследовано влияние висмута на процесс кристаллизации эпитаксиальных слоев и его роль как компонента активной области материалов. Обсуждаются результаты исследования фотоэлектрических характеристик новых материалов (фоточувствительность и обнаружительная способность). Показано, что достаточно высокие значения фотоэлектрических характеристик твердых растворов позволяют использовать исследованные материалы в качестве инфракрасных модуляторов и безынерционных переключателей в инфракрасной светотехнике.

### Литература

1. Rogalski A., Martyniuk P., Kopytko M., Madejczyk P. and Krishna S. InAsSb-Based Infrared Photodetectors: Thirty Years Later On // MDPI Sensors, 2020. V. 20. pp. 1-72.
  2. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Благин А.В. Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных полупроводниковых материалов // Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
  3. Благин А.В., Благина Л.В., Кодин В.В., Нефедова Н.А., Попова И.Г. Физические свойства многокомпонентных узкозонных твердых растворов с мезоструктурой // Инженерный вестник Дона, 2018. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2018/4830.
  4. Delorme O., Cerutti L., Kudrawiec R., Esperanza Luna, Korpaczek J., Gladysiewicz M., Trampert A., Tournié E., Rodriguez J.-B. Springer Series in Materials Science, 2019. P. 125-161.
  5. Mikhailov A.I., Kabanov V.F. Gavrikov M.V. Study of the Electrophysical Properties of Colloidal Indium Antimonide Quantum Dots // Technical Physics Letters, 2020. V. 46. № 4. pp. 339–341.
  6. Mazalov A.V., Sabitov D.R., Kureshov V.A., Padalitsa A. A., Marmalyuk A. A., Akchurin R. Kh. // Influence of conditions of growth on the structural perfection of AlN layers obtained by the MOS-hydride Epitaxy Method // Russian Microelectronics, 2014. V. 43. № 8. pp. 565-568.
  7. Liu Amy W. K., Lubyshev Dmitri, Fastenau Joel M., Nelson Scott, Kattner Michael, and Frey Phillip. Molecular beam epitaxial growth and characterization of large-format GaSb-based IR photodetector structures // Optical Materials Express, 2018. V. 8. № 5. pp. 1282-1289.
  8. Благин А.В., Благина Л.В., Нефедова Н.А. Твердые растворы с мезоструктурой на основе арсенида-висмутита индия // Инженерный вестник Дона, 2020. №6. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n6y2020/6521.
-

9. Кузнецов В.В., Москвин П.П. Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов: монография. Изд-во «Лань», 2019. 376 с.

10. Кузнецов В.В., Лозовский В.Н., Попов В.П., Рубцов Э.Р., Середин Б.М. Кинетика термомиграции в системах Si–Al–Ga и Si–Al–Sn // Неорганические материалы, 2018. Т. 54. № 1, С. 35–39.

11. Steele J. Structural and optical studies of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> and p-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for optoelectronic devices // Materials Science, 2015. 262 p.

### References

1. Rogalski A., Martyniuk P., Kopytko M., Madejczyk P. and Krishna S. MDPI Sensors, 2020. V. 20. pp. 1-72.

2. Losowckij W.N., Lunin L.C., Blagin A.W. Gradientnaja zhidkovasnaja krichtallisazija mnogokomponentnykh poluprowodnikowych materialow [Gradient liquid phase crystallization of multicomponent semiconductor materials]. Rostov n/D: CKNZ WSch, 2003. 376 p.

3. Blagin A.W., Blagina L.W., Kodin W.W., Nevedowa N.A., Popowa I.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2018/4830.

4. Delorme O., Cerutti L., Kudrawiec R., Esperanza Luna, Kopaczek J., Gladysiewicz M., Trampert A., Tournié E., Rodriguez J.-B. Springer Series in Materials Science, 2019. P. 125-161.

5. Mikhailov A.I., Kabanov V.F. Gavrikov M.V. Technical Physics Letters, 2020. V. 46. № 4. pp. 339–341.

6. Mazalov A.V., Sabitov D.R., Kureshov V.A., Padalitsa A. A., Marmalyuk A. A., Akchurin R. Kh. Russian Microelectronics, 2014. V. 43. № 8. pp. 565-568.

7. Liu Amy W. K., Lubyshev Dmitri, Fastenau Joel M., Nelson Scott, Kattner Michael, and Frey Phillip. Optical Materials Express, 2018. V. 8. № 5. pp. 1282-1289.

---



8. Blagin A.W., Blagina L.W., Nevedova N.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2020. №6. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n6y2020/6521](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n6y2020/6521).

9. Kusnezov W.W., Mockwin P.P. Mezhvasnye wsaimodejtwija pri geterojepitakcii poluprowodnikowych twerdych ractworow: monogravija [Interphase interactions in heteroepitaxy of semiconductor solid solutions: monograph]. Isd-wo «Lan'», 2019. 376 p.

10. Kusnezov W.W., Losowckij W.N., Popow W.P., Rubzow Je.R., Ceredin B.M. Neorganitscheckie materialy, 2018. T. 54. № 1, pp. 35–39.

11. Steele J. Materials Science, 2015. 262 p.