УДК 621.315.592:546.23:548.5

СЛОЖНЫЕ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ: ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

¹Благин А.В., ²Благина Л.В., ¹Жлоба Ю.А., ¹Нефедов В.В., ¹Нефедова Н.А.

¹ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: a-blagin@mail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону

В работе обсуждаются результаты теоретических и экспериментальных исследований формирования многокомпонентных материалов электронной техники. Недостаточно исследованными, с точки зрения жидкофазных методов получения, являются активные материалы оптоэлектроники инфракрасного диапазона, такие, как антимонид галлия GaSb и твердые растворы на его основе. Разработана модель, позволяющая прогнозировать составы и воспроизводимость характеристик твердых растворов, вырациваемых из жидкой фазы в поле температурного градиента. Приведены данные экспериментов, свидетельствующие о работоспособности модели. Рассматриваются технологические особенности практического получения исследуемых структур, а также их электрофизические и фотоэлектрические характеристики. Предложенная система может быть пригодной в качестве источника когерентного излучения, работающего при комнатной температуре в спектральном диапазоне 1,7÷2,0 мкм, такие излучатели эффективны в качестве чувствительных элементов в волоконно-оптических системах и в спектрометрах ИК-диапазона.

Ключевые слова: эпитаксия, моделирование, растворы, излучатели, оптоэлектроника

COMPLEX SYSTEM OF ELECTRONIC EQUIPMENT BASED GALLIUM ANTIMONIDE: HARAKTISTIK INVESTIGATION UNDER GRADIENT LIQUID PHASE EPITAXY

¹Blagin A.V., ²Blagina L.V., ¹Zhloba Yu.A., ¹Nefedov V.V., ¹Nefedova N.A.

¹South-Russian State Technical University (NPI) of the M.I. Platov, Novocherkassk, e-mail: a-blagin@mail.ru;

²Don State Technical University, Rostov-on-Don

The paper discusses the results of theoretical and experimental studies of the formation of multi-component materials for electronics. Insufficiently investigated in terms of liquid-phase methods of preparation are active materials infrared optoelectronics such as gallium antimonide GaSb and solid solutions based on it. A model to predict the composition and characteristics of the reproducibility of solid solutions, grown from the liquid phase in the temperature gradient. The data of experiments, indicating the health model. We consider the practical technological features providing a test structures and their electrical and photovoltaic properties. The proposed system can be useful as a coherent radiation source operating at room temperature 1,7+2,0 micron spectral range, such emitters are effective as sensing elements in fiber optic systems, and infrared spectrometers.

Keywords: epitaxy, simulation, solute, radiators, optoelectronics

Полупроводниковые материалы оптоэлектроники должны удовлетворять ряду требований, определяющих перспективы их приборного применения:

 возможности изготовления из них кристаллически совершенных эпитаксиальных структур;

 высокой фотоэлектрической и электротехнической добротности;

3) способности приборов, формируемых из этих материалов, эффективно генерировать и детектировать излучение.

Недостаточно исследованными, с точки зрения жидкофазных методов получения, являются активные материалы оптоэлектроники инфракрасного диапазона, такие как антимонид галлия GaSb и твердые растворы на его основе. Ограничивающим фактором для приборов на основе GaSb является уровень концентрации акцепторов в слоях, получаемых в условиях жидкофазной (ЖФЭ), молекулярно-пучковой и газофазной эпитаксии с использованием металлоорганических соединений [2]. Одним из решений этой проблемы является обогащение растущих слоев висмутом. Введение висмута в твердые растворы А³В⁵ позволяет эффективно управлять многими параметрами [5], однако технологически это осуществить, как правило, достаточно сложно: коэффициент распределения висмута очень мал [2]. Эта проблема решается осуществлением процесса выращивания материалов в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии (ГЖЭ) [9].

Целью настоящей работы является изучение процессов формирования указанных антимонидных систем и эксперименталь-

ного исследования роста твердых растворов в условиях ГЖЭ.

Как известно, на начальных стадиях градиентной кристаллизации предположение о равновесии жидкой и твердой фаз на гетерогранице не выполняется. Равновесие отсутствует, если хотя бы для одного из компонентов контактирующих фаз имеет место неравенство химических потенциалов [6]. Переход гетерогенной системы к равновесному состоянию сопровождается сложными физико-химическими процессами на границе раздела, приводящими к изменению состава жидкой и твердой фаз, а в стадии кристалла – к структурной перестройке. Ход этих процессов подчиняется некоторым общим закономерностям, имеет в целом нелинейный характер и может протекать по различным сценариям, выбор которых происходит в точках бифуркации системы, находящейся во внешнем силовом поле. Раскрытие механизмов, которым подчиняется структурная перестройка, является важным условием возможности формирования гетероструктур с заданными свойствами. Поступательное движение жидких зон при градиентной кристаллизации сопровождается явлениями релаксации гетеросистем [8]. Конкретный механизм релаксации системы к равновесному состоянию зависит от характера процессов на границах кристаллизации и растворения, распределения температуры в кристаллизующейся системе и состава взаимодействующих фаз, от ориентации подложки и упругих деформаций в области межфазной границы. На длительность периода релаксации существенное влияние могут оказывать кинетика присоединения частиц и скорость массопереноса в объеме каждой фазы. Различие компонентного состава подложки и насыщенной многокомпонентной жидкой фазы вызывает массоперенос атомов через межфазную границу. Потоки вещества вблизи межфазной границы определяются начальными составами контактирующих фаз, концентрациями компонентов на межфазной границе и кинетическими коэффициентами системы. Если ограничиться диффузионным приближением для описания взаимодействия, то концентрации компонентов на границе раздела оказываются связанными условиями фазового равновесия. Поэтому даже при насыщении расплава на поверхности растворяющейся подложки существует вполне определенная концентрация элемента многокомпонентной каждого системы. Это, в свою очередь, вызывает массоперенос вещества и в объемах контактирующих фаз.

Низкие скорости массопереноса вещества в объеме твердой фазы ответственны за формирование очень тонкого переходного слоя твердого раствора переменного состава на поверхности подложки. Малая протяженность переходного слоя соответствует незначительной интенсивности массопереноса на этой стадии процесса. Однако даже малые количества вещества, перешедшие из расплава в подложку и обратно, смещают положение фигуративной точки на поверхности диаграммы состояния. Изменение концентрации компонентов на границе раздела может как стимулировать массообмен, так и затормозить его. Возрастание скорости массопереноса вещества приводит к интенсивному растворению подложки, уменьшение же ее обусловливает стабилизацию поверхности раздела. В последнем случае система будет эволюционировать к равновесному состоянию только за счет медленных диффузионных процессов в твердой фазе [4]. Однако если в результате контакта образуется механически напряженный переходный слой, складывается принципиально иная ситуация.

Малые толщины переходных слоев способствуют накоплению в них упругой энергии без образования дислокаций несоответствия. Согласно [7], наличие упругой энергии в переходном слое вызовет избыточное подрастворение подложки с переходом жидкой фазы в метастабильное пересыщенное состояние. Такое состояние можно описать с помощью когерентной диаграммы [6].

Далее процесс взаимодействия в зависимости от термодинамических свойств системы может протекать по-разному. Если избыточное подрастворение подложки невелико и соответствующее ей контактное переохлаждение не превышает 5÷10 К, то жидкая фаза может оставаться в метастабильном состоянии, и перемещение межфазной границы будет обусловлено только диффузионными процессами в твердой фазе. На практике это означает стабильное положение границы раздела, а состав жидкой фазы оказывается несколько пересыщенным по отношению к равновесному ликвидусу.

При больших рассогласованиях периодов решеток формируемого твердого раствора и подложки должно наблюдаться значительное растворение последней [3]. В этом случае равновесное контактное пересыщение, инициируемое упругими напряжениями, соответствует переохлаждению жидкой фазы в десятки градусов, что превышает порог спонтанного зародышеобразования новой фазы. На практике столь высокие пересыщения не реализуются, поскольку в условиях трехмерного зародышеобразования нарушается когерентность границы раздела. Это способствует дальнейшему разрастанию центров новой фазы и последующей коалесценции островков. Таким образом, на некотором этапе взаимодействия процесс растворения останавливается и начинается формирование сплошного защитного разделительного слоя, который полностью изолирует подложку от неравновесной жидкой фазы. По мере кристаллизации защитного слоя снимается пересыщение раствора-расплава, а на межфазной границе устанавливаются условия, близкие к термодинамическому равновесию.

Дальнейшая перестройка структуры определяется знаком деформации переходного слоя. Оказывается, что при сжатии упругонапряженное состояние твердой фазы сохраняется в значительно более широком интервале исходных параметров системы [3]. Это объясняется повышенной механической прочностью кристаллов при деформации на сжатие в сравнении с пределом прочности на растяжение. Большой интерес представляет анализ процессов формирования структуры в системах, кристаллизующихся из висмутсодержащих расплавов, поскольку висмут играет сложную роль - его наличие в жидкой фазе может обеспечить высокую морфологическую стабильность фронта кристаллизации, а также способствовать уменьшению плотности дефектов, вызванных отклонением от стехиометрии. Кроме того, скорость кристаллизации наиболее чувствительна к изменению концентрации висмута, что связано с изменением температурного градиента в ростовой композиции за счет уменьшения теплопроводности расплава. В таких системах обеспечивается достаточно высокая растворимость висмута (до 0,02 мол. дол.) за счет внедрения атомов Ві в междоузлия решетки. Этот эффект приводит из-за большого ковалентного радиуса атомов Ві к изгибу решетки в сторону межфазной границы. Генерация антиструктурных дефектов Ві_{да}, Ві_л обусловливает компенсацию дефектов, изгибающих решетку в обратную сторону (Ga, In,), при этом минимизируется энергия упругих напряжений. Если в системе возможна равновероятная генерация как антиструктурных, так и структурных дефектов (Ві в подрешет $ke B^5$), зародышеобразование имеет характер локальных флуктуаций на границе раздела фаз, т.е. сопровождается упорядоченным формированием обогащенных висмутом областей, в кристалле становится возможным формирование некой упругой сверхрешетки из чередующихся слоев различного состава, растянутых дефектами внедрения и сжатых напряжениями, что подтверждено экспериментально [1].

Высокая скорость массообмена на начальной стадии процесса связана с большими концентрационными градиентами вблизи межфазной границы. Это находит математическое подтверждение в теории [6], согласно которой в окрестности t=0 все кинетические функции стремятся к бесконечности. Отсюда следует, что на начальном этапе взаимодействия отсутствуют диффузионные ограничения на процесс массообмена и лимитирующим кинетическим фактором становится скорость протекания поверхностных реакций. Однако при градиентной эпитаксии твердых растворов на основе соединений A^3B^5 и реакции на межфазных границах протекают также достаточно быстро, и кинетические ограничения на поверхности роста могут сказаться на условиях формирования концентрационного профиля в твердой фазе.

Рассмотренный механизм установления равновесия при учете количеств растворившейся и закристаллизовавшейся твердой фазы приводит к двум возможным вариантам эволюции контактирующих фаз. В том случае, когда в определенный момент установления равновесия количество растворившейся твердой фазы больше осаждающейся, вследствие пересыщения граница двух контактирующих фаз перемещается в твердую фазу и происходит постепенное растворение подложки. Такое растворение будет происходить до тех пор, пока состав осаждающейся при пересыщении твердой фазы не будет соответствовать требуемому для равновесия с расплавом. Когда на одной из стадий установления равновесия количество осаждающейся при пересыщении твердой фазы превышает количество растворившейся, граница контакта будет перемещаться в расплав, и на поверхности контактирующейся твердой фазы должен образовываться слой переменного состава (от исходного к равновесному с расплавом).

Сопоставляя количества растворившейся и кристаллизовавшейся твердой фазы на любой стадии установления равновесия, можно определить, будет ли образовываться на поверхности твердой фазы «защитный слой» или необходимо переохлаждать расплав на определенную величину ΔT для предотвращения деградации контактирующей твердой фазы.

Для выращивания слоев применялись подложки антимонида галлия, ориентированные в плоскости (100) и (111) толщиной 500 и 1000 мкм, диаметром 30 мм. (Марка ГСД, концентрация и подвижность носителей заряда соответственно 2×10¹⁶ см⁻³, 2000 см²/(В×с), плотность дислокаций – 2×10 см⁻²). Пластины 500 мкм применялись для выращивания слоев, а 1000 мкм – для

насыщения раствора-расплава. В качестве компонентов шихты применялись соединения: GaSb, InSb (марка ИСЭ–1), Ga, In, Bi.

Методика получения гетероструктур GaSbBi/GaSb и GaInSbBi/GaSb базировалась на обширном опыте получения трехи четырехкомпонентных твердых растворов методом ГЖЭ [1]. Основными при применении ГЖЭ для выращивания многокомпонентных твердых растворов являются вопросы: управление скоростью процесса роста, совершенство эпитаксиального слоя, состав твердого раствора, состояние поверхности полученных слоев.

Режимы проведения процесса ГЖЭ (рис. 1) оптимизировались с целью получения наиболее воспроизводимых результатов по таким параметрам, как заданная длина волны люминесценции, минимальное рассогласование периодов решетки и слоя на гетерогранице, малая неоднородность по толщине и площади слоя, а также воспроизводимость эксперимента. Гомогенизация проводилась при температурах на 150–200 К выше температуры эпитаксии без подложек GaSb ($T_{nn} = 985$ K) в течение 2 часов. После предварительной гомогенизации расплав массой 10 г охлаждали до комнатной температуры. Подложки антимонида галлия, ориентированные по кристаллографическому направлению (100), располагали в графитовую кассету сдвигового типа. Нижняя пластина служила источником для насыщения расплава, верхняя использовалась в качестве подложки для роста слоя. После повторной гомогенизации расплава при температуре, превышающей температуру роста 10 К, в течение 60 мин расплав переохлаждали на величину ΔT в зависимости от содержания индия и висмута в твердой фазе. Подверженность подложки GaSb растворению при смачивании обуславливает необходимость использования переохлажденного расплава по отношению к температуре начала гетерогенного зарождения на подложке. Однако изменение величины переохлаждения ΔT может существенно сказываться на составе кристаллизуемой системы. Поэтому подход к выбору величины переохлаждения нами определялся теоретически и экспериментально.



Рис. 1. Схема температурно-временного режима (TBP): t_1-t_2 – гомогенизация расплава в отсутствие подложек GaSb; t_5-t_6 – гомогенизация расплава с подложками GaSb; t_6-t_7 – переохлаждение расплава и смачивание подложки при температуре T_{cx} ; t_8-t_9 – участок быстрого переохлаждения расплава; t_9-t_{10} –рост эпитаксиального слоя при средней температуре T_{cr} ; $t_{10}-t_{12}$ – ступенчатое охлаждение композиции до комнатной температуры T_0



Рис. 2. Поперечный скол гетероструктуры GaInSb<Bi>/GaSb (увеличение×800)

202

х, мол. дол.	у, мол. дол.	μ, см²·В⁻¹·с⁻¹	Концентрация электронов, см-3
0,001	0	8,5×10 ³	5,4×10 ¹⁶
0,002	0	8,8×10 ³	5,7×10 ¹⁶
0,025	0,07	9,5×10 ³	6,7×10 ¹⁶
0,025	0,15	9,7×10 ³	7,9×10 ¹⁶
0,003	0,18	104	8,2×10 ¹⁶

Подвижности и концентрации электронов в системе $Ga_{1-y}In_ySb_{1-x}Bi_x$ при 300 К (эксперимент)

Теоретически эта величина определялась следующим образом. По заданному составу твердой фазы и температуре эпитаксии (Т_n), согласно расчетам фазовой диаграммы, находили состав равновесной жидкой фазы. При этом расчете не учитывалось влияние подложки. Затем решалась обратная задача: по полученному составу исходной жидкой фазы находился состав твердого раствора и температура $T_{\Im\Phi}$ по расчетам фазовой диаграммы с учетом влияния подложки GaSb. Разность температур $\Delta T = T_n - T_n$ $T_{\ni \Phi}$ составляла теоретически рассчитанную величину переохлаждения ΔT . Расчетные и экспериментальные величины ΔT отличаются. Мы склонны считать, что это связано с образованием «защитного слоя» при переохлаждении жидкой фазы, а также особенностями кинетики на начальных стадиях роста.

Полученные гетероэпитаксиальные слои отличались хорошим качеством – на рис. 2 видна гетерограница и однородность скола.

Нами исследовалось распределение концентрации основных носителей по толщине. Использовалось два независимых метода: 1) люминесцентный – по известной зависимости спектральной ширины полосы межзонного излучения от концентрации носителей и по интенсивности кривой полосы излучения и 2) метод Холла – тип проводимости, концентрацию основных носителей и их подвижность µ определяли по результатам измерений коэффициента Холла в слабом магнитном поле и удельной электропроводности σ. Измерение распределения по толщине проводилось при послойном стравливании.

Экспериментальные данные по концентрациям носителей и подвижностям μ для эпитаксиальных слоев твердых растворов GaSb_{1-x}Bi_x и Ga_{1-y}In_ySb_{1-x}Bi_x приведены в таблице. Согласно полученным результатам можно сделать вывод о сравнительно небольшом увеличении концентрации носителей и их подвижности (по отношению к нелегированному GaSb) при увеличении содержания сначала висмута ($x \le 0,003$ –

практически незначительно), а затем индия и висмута ($x \le 0,008$; $y \le 0,15$).

Исследования фотолюминесценции в четырехкомпонентных системах и сравнение результатов со спектрами антимонида галлия, легированного висмутом [10] показали, что в первых возможная неоднородность состава слоев твердых растворов в режиме принудительного охлаждения может приводить к уширению полосы люминесценции по сравнению с трехкомпонентными соединениями. Добавление в систему GaSb<Bi>индия изменяет его зонную структуру, значительно расширяя область составов с «прямыми» переходами, уменьшение ширины запрещенной зоны при y = 0,13, x = 0,008 оценено как $\Delta E_{a} \sim 0,03$ эВ (рис. 3). Кристаллизация слоев того же материала методом ГЖЭ с подпиткой позволяла выращивать однородные по составу твердые растворы и уменьшать полуширину спектральной полосы люминесценции.



Рис. 3. Спектр фотолюминесценции эпитаксиального слоя $Ga_{0.87}In_{0.13}Sb_{0.992}Bi_{0.008}/GaSb$ при T = 77 K

Спектры фотолюминесценции, распределение спектрального состава и интегральной интенсивности рекомбинационного излучения по толщине слоев определялись на косых шлифах структур. Погрешность в определении положения максимума краевых полос в спектрах фотолюминесценции составляла не более 0,005 эВ. Спектры фотолюминесценции записывались при температуре 77 К. Полуширина кривой излучения в зависимости от состава твердого раствора изменялась в пределах 50 мэВ. Это говорит о высоком кристаллическом совершенстве полученных слоев.

В условиях метода ГЖЭ получены эпитаксиальные слои антимонидных систем $GaSb_{1-x}Bi_x$ ($x \le 0,02$) и $Ga_{1-y}In_ySb_{1-y}Bi_y$ $(x \le 0.01, y \le 0.18)$. Проведены исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств эпитаксиальных слоев. Проведено исследование распределения компонентов твердого раствора и концентрации носителей заряда по толщине слоя. Обнаружено влияние содержания висмута и индия на концентрацию и подвижность носителей заряда в эпитаксиальных слоях в сторону их роста при увеличении содержания данных элементов в твердом растворе. Оценка величины изменения ширины запрещенной зоны для четырехкомпонентного твердого раствора Ga_{1-y}In_ySb_{1-x}Bi_x при максимальных *x* и *y* составляет ~ 0,03 эВ. На наш взгляд, указанная система может быть пригодной в качестве источника когерентного излучения, работающего при комнатной температуре в спектральном диапазоне 1,7÷2,0 мкм. Такие излучатели эффективны в качестве чувствительных элементов в волоконно-оптических системах и в спектрометрах ИКлиапазона.

Список литературы

1. Алфимова Д.Л., Благин А.В., Овчинников В.А. Получение и свойства висмутсодержащих пленок GaAsP<Bi>// Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. сб. науч. тр. / Южно-Российсий гос. техн. ун-т (НПИ). – Новочеркасск: «Набла», 1999. – С. 66–70.

2. Благин А.В., Калинчук В.В., Лебедев В.И., Лунин Л.С. Физика кристаллизации и дефектов твердотельных структур на микро- и наноуровне. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2009. – 270 с.

3. Болховитянов Ю.Б. Контактные явления на границе раздела фаз перед жидкофазной гетероэпитаксией соединений $A^{\rm III}B^{\rm v}$ // Препринт 2-82. – Новосибирск, 1982. – 51 с.

4. Гуров К.П., Картошкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических сплавах – М.: Наука. – 1981. – 352 с.

5. Зиновьев В.Г., Моргун А.И., Уфимцев В.Б. Поведение висмута в эпитаксиальных слоях GaSb<Bi>// Изв. РАН: Неорган. материалы. – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 177–180.

6. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. – М.: Металлургия, 1991. – 175 с.

7. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Когерентная диаграмма состояния тройных систем на основе соединений АЗВ5 // ЖФХ. – 1986. – Т. 60, № 6. – С. 1376–1381.

8. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. – М: Металлургия, 1987. – 232 с.

 Лунин Л.С., Благин А.В., Попов А.И., Разумовский П.И. Физика градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ, 2008. – 230 с.

10. Gladkov P., Monova E., Weber J. Liquid phase epitaxy and photoluminescence characterization of p-type GaSb layers grown from Bi melts. // J. Cryst. Growth. 146. (1995). – P. 319–325.