

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Al–Ga–As–Bi ПРИ 900°C

© 2023 г. В. П. Хвостиков<sup>1</sup>, \*, О. А. Хвостикова<sup>1</sup>, Н. С. Потапович<sup>1</sup>, А. С. Власов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 25.05.2023 г.

Для начальной температуры эпитаксии 900°C, которая необходима для выращивания относительно толстых градиентных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (50–100 мкм), были смоделированы изотермы солидуса и ликвидуса в системе Al–Ga–As–Bi. Теоретические изотермы подтверждены экспериментальными данными. Обнаружено, что для выращивания толстых (более 50 мкм) слоев AlGaAs целесообразно использовать смешанные Ga–Bi-расплавы с содержанием висмута не более 20 ат. %.

**Ключевые слова:** фазовое равновесие, жидкофазная эпитаксия, смешанный расплав Ga–Bi

**DOI:** 10.31857/S0002337X23070084, **EDN:** PWXNNJ

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ведутся активные разработки по созданию фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) с боковым вводом излучения. Отличительной особенностью таких ФЭП является наличие толстого градиентного слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (более 50 мкм) [1–4]. Подобные слои также используются в светодиодных структурах [5, 6]. С точки зрения стоимости и относительной простоты технологии толстые слои наиболее оптимально выращивать методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Для роста толстых слоев необходима высокая начальная температура эпитаксии – не менее 900°C. Однако вероятность фоновое легирования увеличивается с повышением температуры. Например, при выращивании нелегированного слоя AlGaAs из расплава Ga при  $t = 850^\circ\text{C}$  он имеет  $p$ -тип проводимости и фоновую концентрацию примесей  $(3–5) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [7]. Проблема инверсии типа проводимости (с  $n$ -типа на  $p$ -тип с увеличением  $t_{\text{роста}} = 700–900^\circ\text{C}$ ) наблюдалась при выращивании нелегированного слоя GaAs при 900°C из расплава Ga. В то время как слои, выращенные при той же температуре из Bi-расплава, имели  $n$ -тип проводимости. При этом с ростом температуры эпитаксии уменьшалась степень компенсации в GaAs-слоях [8, 9]. Это объясняют изменением соотношения галлия и мышьяка в расплаве, что способствует снижению собственных дефектов в GaAs ( $V_{\text{As}}$ ), а также изменением коэффициента распределения фоновых примесей [8–10]. Использование смешанных расплавов Ga–Bi для кристал-

лизации  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -слоя при высокой температуре также перспективно с точки зрения снижения уровня фонового легирования и сохранения  $n$ -типа проводимости.

При кристаллизации толстых слоев следует принимать во внимание, что висмут является более плотным растворителем по сравнению с галлием и массоперенос мышьяка к границе роста замедляется [11]. В случае GaAs было показано, что скорость роста при выращивании из смешанных расплавов Ga–Bi резко снижается при содержании Bi в жидкой фазе более 20 ат. % [10, 11].

На сегодняшний день свойства слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , выращенных из Bi-содержащего расплава, практически не исследованы. Ранее были получены расчетные фазовые диаграммы Al–Ga–As–Bi (для  $t \sim 900^\circ\text{C}$ ) только для расплавов, обогащенных Bi и Sn ( $x_{\text{Ga}} \leq 10$  ат. %) [12, 13].

Целью данной работы является нахождение теоретических и экспериментальных изотерм ликвидуса и солидуса системы Al–Ga–As–Bi при различном содержании висмута в расплаве галлия ( $x_{\text{Ga}} \geq 10$  ат. %) и определение оптимального соотношения Ga и Bi для кристаллизации относительно толстых слоев.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слои AlGaAs выращивались методом ЖФЭ с принудительным охлаждением галлиевого раствора-расплава, содержащего висмут, алюминий

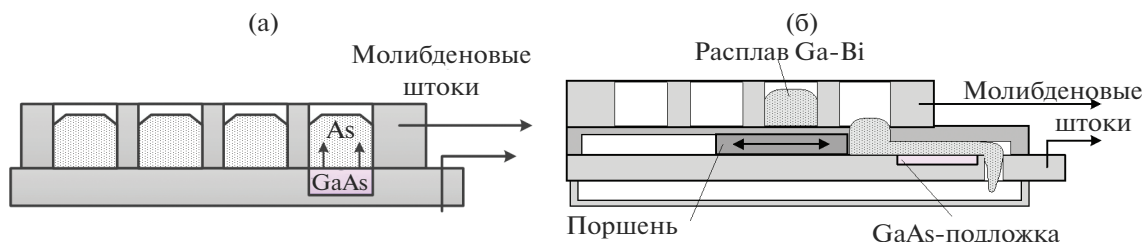


Рис. 1. Схемы кассеты ЖФЭ: а – сдвигового типа, б – поршневого типа.

и монокристаллический арсенид галлия. Начальная температура эпитаксии составляла  $900^{\circ}\text{C}$  и снижалась до  $894^{\circ}\text{C}$  за счет охлаждения системы со скоростью  $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Для моделирования теоретических изотерм необходимы достаточно точные параметры взаимодействия ( $\alpha_{ij}$ ) в жидкой фазе. Параметры взаимодействия в системе Al–Ga–As, не содержащей висмут, приведены в работах [14, 15]. В настоящей работе при расчете фазовых диаграмм на основе найденных в литературе параметров взаимодействия  $\alpha_{\text{AlBi}}$ ,  $\alpha_{\text{GaBi}}$ ,  $\alpha_{\text{AsBi}}$  [9, 12, 16, 17] наблюдалось расхождение теоретических кривых с экспериментальными данными в пределах от 15 до 35%. Возможно, расхождение теории и эксперимента было связано с использованием разных моделей расчета  $\alpha_{ij}$ . Найденные в литературе параметры взаимодействия в основном были получены в рамках модели регулярно ассоциированных растворов. Для того чтобы получить точные изотермы солидус-ликвидус нами были найдены  $\alpha_{\text{AlBi}}$ ,  $\alpha_{\text{GaBi}}$ ,  $\alpha_{\text{AsBi}}$  [18] в рамках модели квазирегулярных растворов по методике [19].

Теоретические изотермы ликвидуса и солидуса определялись на основе модели квазирегулярных растворов для  $t = 900^{\circ}\text{C}$  по уравнениям, приведенным в работах [14, 15]. Поскольку висмут не образует твердых растворов с GaAs в процессе ЖФЭ, а выступает в роли изовалентной примеси [11, 20–22], то твердая фаза при моделировании изотерм остается трехкомпонентной.

Для оценки точности моделирования теоретических кривых ликвидуса и солидуса в системе Al–Ga–As–Bi были найдены экспериментальные значения растворимости мышьяка ( $x_{\text{As}}$ ) и состава ( $x$ )  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  для  $t = 900^{\circ}\text{C}$  при различном содержании висмута в расплаве.

Для определения экспериментального ликвидуса использована кассета сдвигового типа (рис. 1а). В этой конструкции кассета имеет большой объем расплава, который полностью контактирует с растворяемой подложкой. Это снижает погрешность определения  $x_{\text{As}}$  [22]. Экспериментальное определение кривой ликвидуса осуществлялось пу-

тем нахождения растворимости мышьяка, источником которого в исходной шихте являлся монокристаллический GaAs, в расплаве Ga–Bi–Al.

Растворимость As изучали в равновесных условиях при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ . Процесс проводился в кварцевом реакторе в потоке очищенного водорода. В кассете сдвигового типа (рис. 1а) расплав (высотой 5–6 мм) для различного состава по висмуту ( $x_{\text{Bi}} = 10, 30, 50$  ат. %) с варьируемым содержанием  $x_{\text{Al}}$  выдерживался при постоянной температуре в течение 1 ч в контакте с подложкой GaAs для насыщения мышьяком. Растворимость мышьяка ( $x_{\text{As}}$ ) определялась по потере веса подложки GaAs ориентации (100). Конструкция кассеты обеспечивала полное удаление расплава с поверхности подложки.

Экспериментальные значения состава ( $x$ ) твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  для кривой солидуса определялись методом рамановской спектроскопии после кристаллизации AlGaAs-слоя (рис. 1б) из насыщенного, на основе экспериментальных данных ликвидуса, расплава. Для определения солидуса рост слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  осуществлялся в кассете поршневого типа (рис. 1б), где расплав продавливается через щель с помощью поршня. Это способствует механическому очищению расплава от возможных оксидных пленок и позволяет установить высоту расплава постоянной независимо от плотности растворителя [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально для построения теоретических изотерм были использованы параметры взаимодействия ( $\alpha_{ij}$ ) для Al–Ga–As из [14, 15] и для Al–Ga–As–Bi (табл. 1), оцененные в [18]. Однако, как видно из рис. 2, при содержании Bi в расплаве более 10 ат. % наблюдалось расхождение кривых солидуса (пунктирные кривые) с экспериментальными данными (символы). Это может объясняться некорректностью экстраполяции  $\alpha_{\text{GaBi}}$  на весь диапазон составов висмута, поскольку в системе Ga–Bi имеется область расслаивания в диапазоне  $8.5 < x_{\text{Bi}} < 61.5$  ат. %. В связи с этим параметр взаимодействия на этом участке составов

**Таблица 1.** Термодинамические параметры для моделирования изотерм в системе Al–Ga–As–Bi

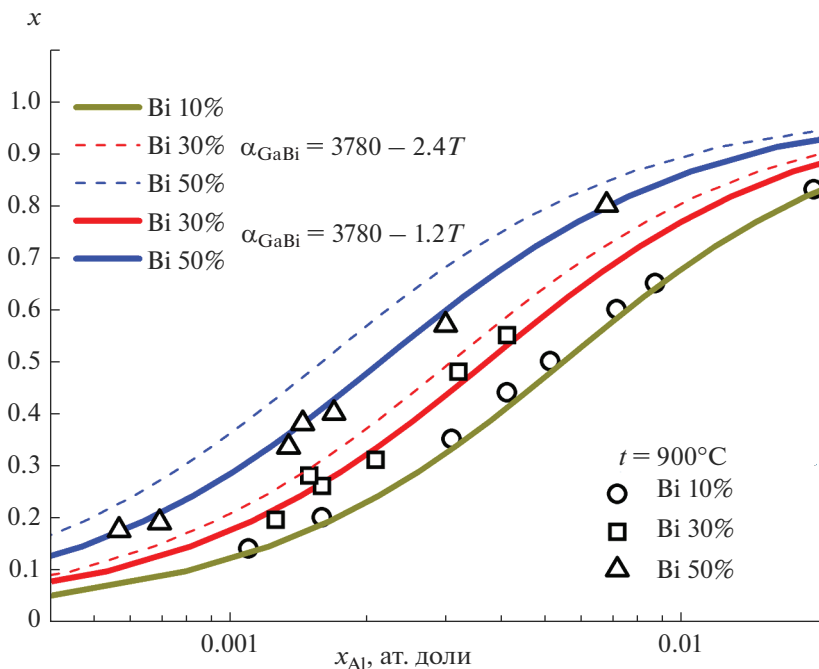
$\alpha_{ij}$ , кал/моль	
настоящая работа	[14, 15]
$\alpha_{AlBi} = 4680 - 0.1T$ $\alpha_{GaBi} = 3780 - 2.4T$ ( $0 < x_{Bi} \leq 10$ ат. %) $\alpha_{GaBi} = 3780 - 1.2T$ ( $x_{Bi} > 10$ ат. %) $\alpha_{AsBi} = 4800 - 3.3T$	$T_{GaAs}^f = 1511$ К $T_{GaAs}^f = 2043$ К $\Delta S_{GaAs}^f = 16.64$ кал/(моль К) $\Delta S_{GaAs}^f = 15.6$ кал/(моль К) $\alpha_{GaAs} = 5160 - 9.16T$ $\alpha_{AlAs} = -6390 - 5.5T$ $\alpha_{AlGa} = 104$ $\alpha_{GaSn} = 0$ $\alpha_{AlSn} = 2000$ $\alpha_{AsSn} = 6000 - 7.5T$ $\alpha_{GaAs-AlAs} = 4T - 3892$

определяли из экспериментальных данных. Для значений  $\alpha_{GaBi} = 3780 - 1.2T$  наблюдается хорошее совпадение теоретических кривых солидуса с экспериментальными точками (рис. 2).

Кривые ликвидуса (рис. 3) для различного содержания Bi в расплаве были построены с учетом откорректированных параметров  $\alpha_{GaBi}$ . Окончательные значения  $\alpha_{ij}$ , обеспечивающие наилуч-

шее соответствие расчетных и экспериментальных данных, собраны в табл. 1.

Из анализа кривых ликвидуса (рис. 3) очевидно, что скорость роста AlGaAs-слоя будет снижаться с увеличением содержания висмута в расплаве вследствие уменьшения растворимости мышьяка ( $x_{As}$ ). Для подтверждения вывода о скорости роста слоя, сделанного из рис. 3, были выращены



**Рис. 2.** Изотермы солидуса (кривые) системы Al–Ga–As–Bi и экспериментальные данные (символы) для различного содержания висмута в расплаве.

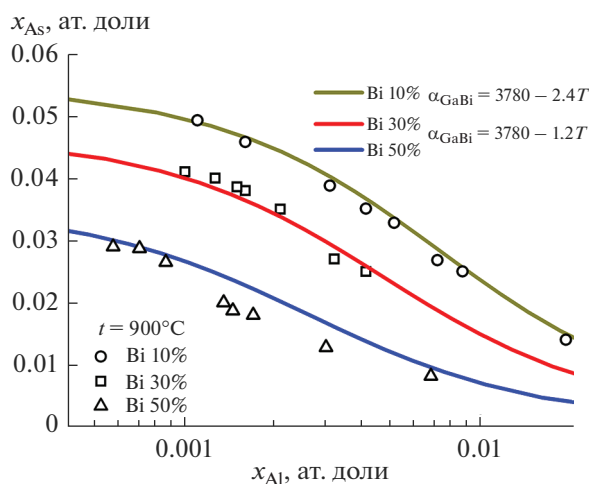


Рис. 3. Изотермы ликвидуса (кривые) системы Al–Ga–As–Bi и экспериментальные данные (символы) для различного содержания висмута в расплаве.

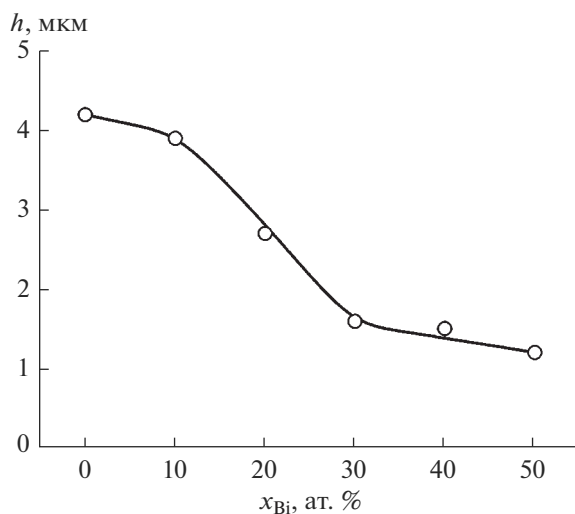


Рис. 4. Зависимость толщины слоев AlGaAs от содержания Bi в расплаве.

слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с  $x \sim 0.2$ . На рис. 4 показаны толщины слоев AlGaAs, выращенных в диапазоне температур 900–894°C при скорости охлаждения 1°C/мин из раствора с разным содержанием висмута. Резкое снижение скорости роста AlGaAs при  $x_{\text{Bi}} > 25$  ат. % можно объяснить изменением механизма массопереноса в жидкой фазе. При содержании висмута в жидкой фазе более 25 ат. % массовая доля Bi в расплаве больше доли Ga ( $x_{\text{Bi}} = 25$  ат. %  $\approx 50$  мас. %). Поскольку плотность висмута в 1.7 раза больше плотности галлия, то массоперенос мышьяка лимитируется более медленными процессами диффузии по “висмутовым” каналам [10]. Следовательно, для кристаллиза-

ции относительно толстых (более 50 мкм) слоев AlGaAs целесообразно использовать расплавы с содержанием висмута в жидкой фазе не более 20 ат. % (где скорость роста 0.45–0.65 мкм/мин).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе Al–Ga–As–Bi (для  $x_{\text{Bi}} \leq 50$  ат. %) смоделированы изотермы ликвидуса и солидуса при различном содержании висмута в расплаве (для  $t = 900^\circ\text{C}$ ). Установлено, что для выращивания относительно толстых (более 50 мкм) слоев AlGaAs из смешанных расплавов Ga–Bi содержание висмута в жидкой фазе не должно превышать 20 ат. %.

Результаты данного исследования могут использоваться для создания высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей с боковым вводом излучения и инфракрасных светодиодов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00057, <https://rscf.ru/project/22-19-00057/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хвостиков В.П., Покровский П.В., Хвостикова О.А., Паньчак А.Н., Андреев В.М. Высокоэффективные AlGaAs/GaAs фотоэлектрические преобразователи с торцевым вводом лазерного излучения // ПЖТФ. 2018. Т. 44. № 17. С. 42–48. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.17.46569.17400>
2. Panchak A., Khvostikov V., Pokrovskiy P. AlGaAs Gradient Waveguides for Vertical p/n Junction GaAs Laser Power Converters // Opt. Laser Technol. 2021. V. 136. P. 106735. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106735>
3. Khvostikov V.P., Vlasov A.S., Pokrovskiy P.V., Khvostikova O.A., Panchak A.N., Marukhina E.P., Kalyuzhnyy N.A., Andreev V.M. Characterization of Ultra High Power Laser Beam PV Converters // AIP Conf. Proc. Morocco. 2019. V. 2149. P. 080003. <https://doi.org/10.1063/1.5124213>
4. Khvostikov V.P., Panchak A.N., Khvostikova O.A., Pokrovskiy P.V. Side-Input GaAs Laser Power Converters with Gradient AlGaAs Waveguide // IEEE Electron Device Lett. 2022. V. 43. P. 1717–1719. <https://doi.org/10.1109/LED.2022.3202987>
5. Zinovichuk V., Malyutenko O., Malyutenko V., Podoltshev A., Vilisov A. The Effect of Current Crowding on the Heat and Light Pattern in High-Power AlGaAs Light Emitting Diodes // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 033115. <https://doi.org/10.1063/1.2968220>
6. Kitabayashi H., Ishihara K., Kawabata Y., Matsubara H., Miyahara K., Morishita T., Tanaka S. Development of Super High Brightness Infrared LEDs // SEI Tech. Rev. 2011. V. 72. P. 86–89.
7. Zhao X., Montgomery K., Woodall J. Hall Effect Studies of AlGaAs Grown by Liquid-Phase Epitaxy for Tan-

- dem Solar Cell Applications // *J. Electron. Mater.* 2014. V. 43. № 11. P. 3999–4002.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-014-3340-x>
8. Якушева Н.А., Журавлев К.С., Шегай О.А. Об “очистке” арсенида галлия висмутом // *ФТП*. 1988. Т. 22. № 11. С. 2083–2086.
  9. Yakusheva N.A., Zhuravlev K.S., Chikichev S.I., Shegay O.A. Liquid Phase Epitaxial Growth of Undoped Gallium Arsenide from Bismuth and Gallium Melts // *Cryst. Res. Technol.* 1989. V. 24. № 2. P. 235–246.  
<https://doi.org/10.1002/crat.2170240221>.
  10. Бирюлин Ю.Ф., Воробьева В.В., Голубев В.Г. и др. Механизм “очистки” арсенида галлия висмутом // *ФТП*. 1987. Т. 21. № 12. С. 2201–2208.
  11. Saravanan S., Jeganathan K., Baskar K. et al. High Quality GaAs Epitaxial Layers Grown from Ga–As–Bi Solutions by Liquid Phase Epitaxy // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. № 6A. P. 3385–3388.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.36.3385>
  12. Антощенко В.С., Лаврищев Ю.В., Францев Ю.В., Антощенко Е.В. Расчет фазовой диаграммы системы Bi–Ga–Al–As // *Вестн. КазНУ. Сер. физ.* 2012. Т. 41. № 2. С. 8–13.
  13. Антощенко В.С., Францев Ю.В., Лаврищев Ю.В., Антощенко Е.В. Изучение фазового равновесия в пятикомпонентной системе Sn–Bi–Al–Ga–As // *Вестник КазНУ. Сер. физ.* 2013. Т. 44. № 1. С. 11–17.
  14. Panish M.B. Phase Equilibria in the System Al–Ga–As–Sn and Electrical Properties of Sn-Doped Liquid Phase Epitaxial  $Al_xGa_{1-x}As$  // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 2667–2675.  
<https://doi.org/10.1063/1.1662631>
  15. Кейси Х., Паниш М. Лазеры на гетероструктурах. Т. 2. Глава 6. М.: Мир, 1981. С. 88–108.
  16. Jourdan A.S. Calculation of Phase Equilibria in the Ga–Bi and Ga–P–Bi Systems Based on a Theory of Regular Associated Solutions // *Metall. Trans. B.* 1976. V. 7. P. 191–201.  
<https://doi.org/10.1007/BF02654917>
  17. Hurle D.T.J. A Thermodynamic Analysis of Native Point Defect and Dopant Solubilities in Zinc-Blende III–V Semiconductors // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 107. P. 121301.  
<https://doi.org/10.1063/1.3386412>
  18. Khvostikov V., Khvostikova O., Potapovich N., Vlasov A., Sali R. Estimation of Interaction Parameters in the Al–Ga–As–Sn–Bi System // *Heliyon*. 2023. V. 9. P. e18063.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18063>
  19. Safarian J., Kolbeinsen L., Tangstad M. Liquidus of Silicon Binary Systems // *Metall. Mater. Trans. B.* 2011. V. 42. P. 852–874.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-011-9507-4>
  20. Акчурун Р.Х., Ле Динь Као, Нишанов Д.Н., Фистуль В.И. Гетерогенные равновесия в квазибинарной системе Bi–GaAs // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1986. Т. 22. № 1. С. 9–12.
  21. Milanova M., Terziyska P. Low-Temperature Liquid-Phase Epitaxy Growth from Ga–As–Bi Solution // *Thin Solid Films*. 2006. V. 500. P. 15–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.049>
  22. Panek M., Paszkiewicz R., Tlaczala M. et al. Liquid Phase Epitaxy (LPE) of GaAs from the Ga–Bi Solutions // *Proc. SPIE. Optoelectron. Integrated Circuit Mater., Phys., Devices*. 1995. V. 2397. P. 661–665.  
<https://doi.org/10.1117/12.206913>