

УДК 539.23

ВЛИЯНИЕ ВИСМУТА НА СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО УПРУГО-НАПРЯЖЕННЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ AlGaInSbBi, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ InSb

© 2020 г. Д. Л. Алфимова^а, М. Л. Лунина^а, Л. С. Лунина^{а, б, *},
О. С. Пашенко^а, А. С. Пашенко^а, А. Н. Яценко^б

^аФедеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
Ростов-на-Дону, 344006 Россия

^бЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Исследовано влияние висмута на структурное совершенство упруго-напряженных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb в поле температурного градиента. Выявлены оптимальные параметры процесса выращивания эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi(InSb), при которых слои имели высокое структурное совершенство и минимальную шероховатость: $0.05 < x_{\text{Bi}}^s < 0.2$ мол. дол., градиент температуры $10 \leq G \leq 30$ К/см, толщины жидкой зоны $60 \leq l \leq 100$ мкм, температурный интервал $623 \leq T \leq 823$ К.

Ключевые слова: эпитаксиальные слои AlGaInSbBi, антимонид индия, градиент температуры, упругие напряжения, висмут, период кристаллической решетки, кривая дифракционного отражения, шероховатость, поверхность, структурное совершенство.

DOI: 10.31857/S1028096020080038

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе соединений A^3B^5 , содержащие висмут, представляют интерес в качестве материалов для фотоприемных и излучательных устройств, работающих в видимом и ИК-диапазонах спектра [1, 2]. К таким материалам, в частности, относятся твердые растворы AlGaInSbBi. Применение гетероструктур на основе твердых растворов AlGaInSbBi для фотоприемников ИК-диапазона предъявляет повышенные требования к их структурному совершенству. Использование в гетероструктурах изовалентных компонентов, активно влияющих на зонную структуру эпитаксиальных слоев, таких как висмут, открывает широкие возможности в управлении спектром люминесценции, и структурным совершенством [3–5]. Введение висмута в кристаллическую решетку позволяет добиться частичного уменьшения несогласования периодов решеток эпитаксиального слоя и подложки, а также уменьшить ширину запрещенной зоны [6–8]. С другой стороны, его введение способствует возрастанию внутренних

напряжений, отвечающих за протяженность области существования твердых растворов [9].

Целью настоящей работы является исследование влияния висмута на структурное совершенство упруго-напряженных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание висмутосодержащих гетероструктур проводили методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) в закрытой системе в потоке водорода, очищенного в процессе диффузии через палладий [1]. В качестве жидкой зоны использовали расплавы из чистых элементов: Sb(СУ-000), In(ИН-000), Ga(ГЛ-000), Bi(БИ-000), Al(АЛ-000). Расчет навесок проводился по методике, описанной нами ранее [2], с учетом молярных масс элементарных компонентов. Все материалы кроме галлия, подвергались химической обработке в смеси $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), промывки в дистиллированной воде и сушке в термостате при температуре 333–343 К.

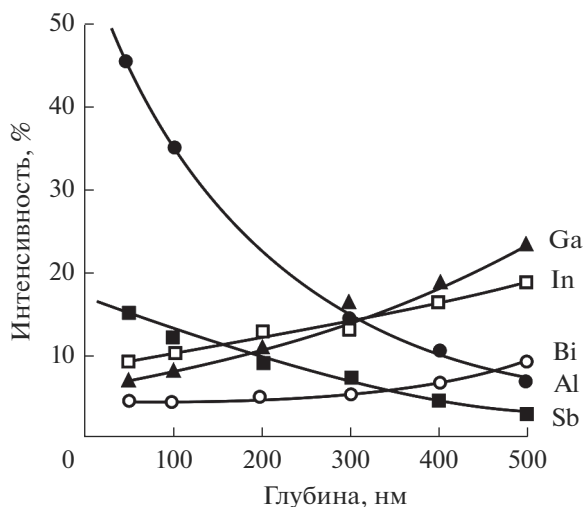


Рис. 1. Профиль распределения элементов по глубине эпитаксиального слоя AlGaInSbBi.

В качестве подложек для выращивания эпитаксиальных слоев AlInGaBiSb использовали монокристаллические пластины InSb, ориентированные в кристаллографических плоскостях (100) с точностью не хуже $10'$. Плотность дислокаций в подложке не превышала $5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$. Перед процессом эпитаксии подложки InSb обрабатывали по следующей методике:

- обезжиривание этиловым спиртом ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$);
- обработка в травителе (смесь 20% водного раствора винной кислоты, перекиси водорода и плавиковой кислоты $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} = 25 : 12 : 1$ в течение 1.5–3 мин);
- промывки в дистиллированной воде;
- сушки в термостате при температуре 333 К.

Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя и оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялась методом регистрации рентгеновской дифракции. Съемка кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения проводилась на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре ТРС-1 в двухкристальной геометрии с использованием CuK_α -излучения. Помимо измерения Δa , определяли и анализировали полуширины КДО от эпитаксиального слоя и подложки. Учитывалась также форма дифракционных кривых и наличие (отсутствие) интерференционных максимумов, несущих информацию о качестве поверхности слоя и планарности границы раздела слой/подложка.

Составы полученных твердых растворов определяли на рентгеновском микрозондовом анализаторе Camebax при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе первичного пучка 0.1–1.0 мкА. Погрешность измерений составляла $\pm 0.01\%$ для тя-

желых элементов (с атомным номером более 25) и $\pm 0.1\%$ для легких элементов (P) и при содержании элемента в образце в количестве 0.1 мол. доли.

Оже-электронные спектры получены на спектрометре ЭСО-3 с энергоанализатором типа “цилиндрическое зеркало”. Энергетическое разрешение, измеренное по пику упруго отраженных электронов, составляло 0.25%. Измерения проводили при ускоряющем напряжении электронной пушки 3 кВ и токе пучка 3 мкА, при этом диаметр пучка составлял 5 мкм. Давление остаточных газов в камере спектрометра при измерениях 10^{-7} Па.

Исследования упругих напряжений в эпитаксиальных слоях AlInGaBiSb проводились на основе стандартного поляризационно-оптического метода. Использовался инфракрасный микроскоп МИК-11 с электронно-оптическим преобразователем ЭОП-4 в поляризованном свете.

Шероховатость измеряли в полуконтактном режиме в сканирующем зондовом микроскопе Solver HV. Для измерения использовали кантилевер с вольфрамовым зондом. Проводилось сканирование трех различных участков образца. Шероховатость поверхности характеризовали средним арифметическим отклонением профиля R_a и высотой неровностей R_z по десяти точкам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты оже-анализа эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi показали, что на поверхности присутствуют все компоненты (рис. 1). До глубины 500 нм наблюдается быстрое убывание концентрации алюминия по всему объему. Концентрации In и Ga постепенно возрастают, так как они замещают атомы Al. Аналогичное поведение висмута и сурьмы. Следовательно, подбором концентраций компонентов в жидкой фазе можно регулировать состав твердого раствора AlGaInSbBi.

Результаты исследования морфологии поверхности эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi показали, что она имеет шероховатость, которая зависит от параметров процесса выращивания и концентрации висмута. Висмут образует твердый раствор замещения в подрешетке сурьмы, деформируя решетку по типу растяжения [1]. На рис. 2 представлена зависимость несоответствия параметров решеток между слоем и подложкой от концентрации висмута. При увеличении концентрации висмута растет несоответствие периодов решеток, что ведет к увеличению внутренних напряжений. Кроме того, атомы висмута могут внедряться в междоузлия, образуя антиструктурные дефекты Bi_{In} и Bi_{Ga} , что приводит к изгибу гетероструктуры AlGaInSbBi в сторону кристаллизующегося слоя. Поэтому с ростом концентрации висмута в эпитаксиальном слое также увеличива-

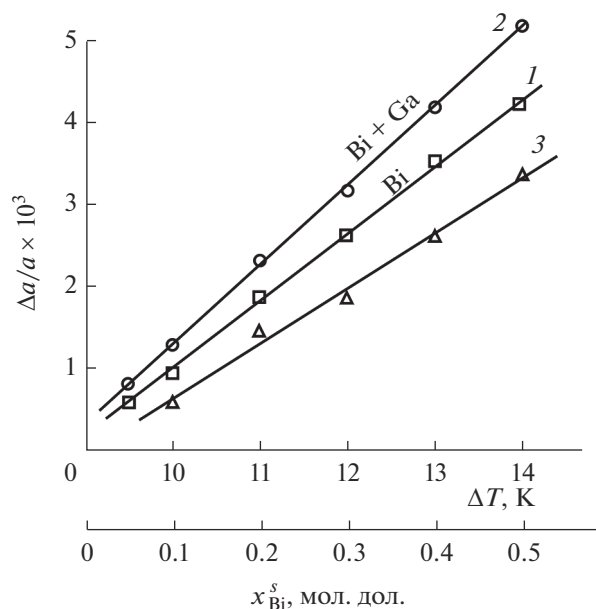


Рис. 2. Зависимость рассогласования периодов решеток подложки и эпитаксиального слоя твердого раствора от концентрации висмута: 1 – AlInSbBi(InSb), 2 – AlGaInSbBi(InSb) и от величин начального переохлаждения раствора-расплава (кривая 3) при $T = 713$ К.

ются шероховатость поверхности слоя (рис. 3) и напряженное состояние гетероструктуры.

Исследование структурного совершенства и полуширины КДО на половине высоты $V_{H/2}''$ для эпитаксиального слоя AlGaInSbBi сравнимы, только при малых концентрациях Bi ($x < 0.2$ мол. дол.) (рис. 4). С увеличением концентрации висмута уменьшается интенсивность и увеличивается полуширина $V_{H/2}''$ пиков КДО, что связано с ростом несоответствия периодов решеток слоя и подложки (рис. 2, кривые 1, 2). Ширина КДО на половине высоты подложки InSb, приготовленной стандартным образом (полированной с обеих сторон и выдержанной в травителе) составляет ~ 20 угл. с. Помимо изменения $\Delta a/a$, определялись и анализировались полуширины основных дифракционных пиков от эпитаксиального слоя и подложки. Дифракционные кривые для гетероструктур AlGaInSbBi(InSb) показаны на рис. 4. Узкий пик (кривая 1) КДО, угловое положение которого соответствует нулю на шкале (θ), отвечает отражению от подложки InSb (100), более широких отраженных от эпитаксиальных слоев (кривые 2–4). Следует заметить, что интенсивность пиков КДО на половине высоты $V_{H/2}''$ меньше подложки. По мере увеличения концентрации висмута в слое интенсивность уменьшается, а $V_{H/2}''$ увеличивается.

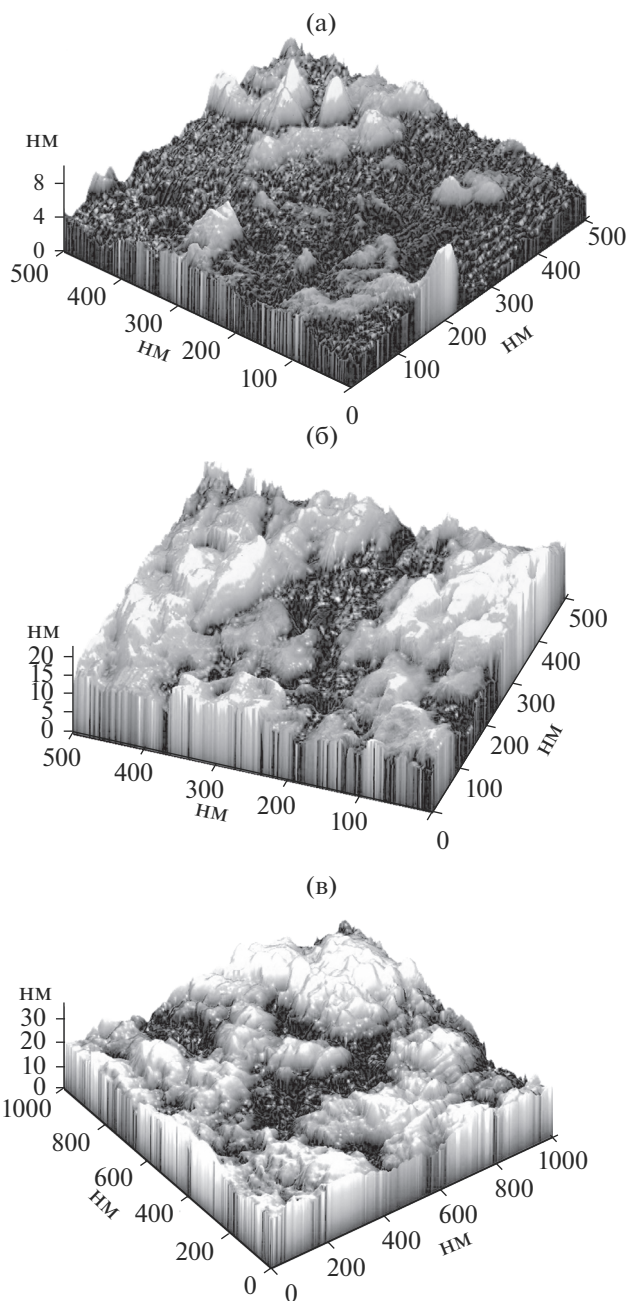


Рис. 3. Трехмерная морфология поверхности (АСМ-изображение) эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi(InSb), полученных при $T = 713$ К и различных концентрациях Bi: а – 0.05; б – 0.2; в = 0.4 мол. дол.

Структурное совершенство гетероструктур AlGaInSbBi/InSb зависит от параметров процесса: толщины “жидкой” зоны l , температуры T и ее градиента G . Результаты исследований зависимости $V_{H/2}''$ от толщины жидкой зоны (рис. 5, кривые 5, 6) показали, что для тонких зон ($l < 40$ мкм) наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi. Это связано с

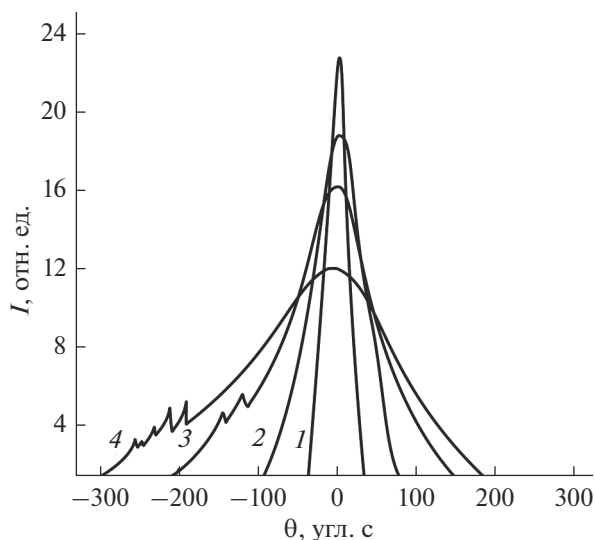


Рис. 4. Дифракционные кривые отражения S : 1 – подложка InSb, гетероструктуры AlGaInSbBi/InSb при различных концентрациях Bi: 2 – $x_{Bi} = 0.05$ мол. дол.; 3 – $x_{Bi} = 0.3$ мол. дол.; 4 – $x_{Bi} = 0.5$ мол. дол.

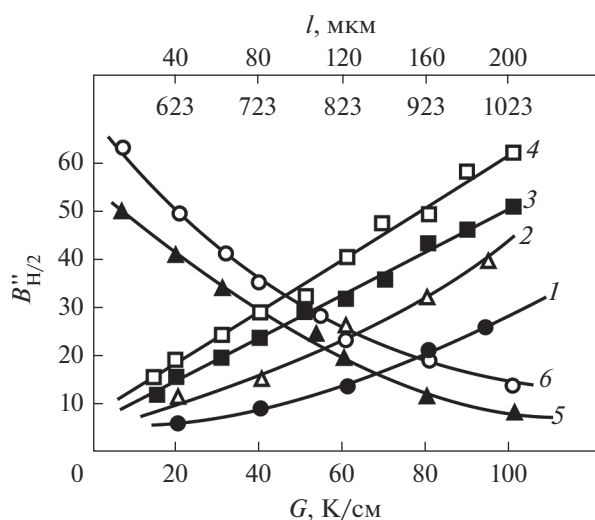


Рис. 5. Зависимость ширины спектра КДО на половине высоты $B''_{H/2}$ для гетероструктур AlGaInSbBi/InSb от температуры (кривые 1, 2), градиента температуры (кривые 3, 4) и толщины в жидкой зоне (кривые 5, 6) для различных концентраций висмута: $x_{Bi} = 0.1$ мол. дол. (кривые 1, 3, 5) и $x_{Bi} = 0.4$ мол. дол. (кривые 2, 4, 6).

тем, что для тонких зон не происходит однородное смачивание подложки раствором, нарушается стабильность фронта кристаллизации из-за частичного разрыва жидкой фазы. Для толщин зон $l > 80$ мкм наблюдается наименьшее значение $B''_{H/2}$ и шероховатостей R_a и $R_z < 10$ нм.

Результаты измерений полуширины КДО эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi, выращенных на подложках InSb при различных температурах и градиентах температуры, представлены на рис. 5 кривые 1–4. Видно, что с увеличением температуры и ее градиента совершенство слоев ухудшается. Полуширина КДО эпитаксиальных слоев достигает значительных величин: $\sim 60''$ при $G = 100$ К/см. Это обусловлено нарушением теплового и диффузионного равновесия, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и появляются микровключения на гетерогранице.

Важным фактором при выращивании качественных эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi является величина начального пересыщения раствора-расплава (Al–Ga–In–Sb–Bi), для реализации стабильного режима планарного эпитаксиального роста. На рис. 2 кривая 3 представлена зависимость рассогласования периодов решетки подложки эпитаксиального слоя от величины начального переохлаждения раствора-расплава.

Морфология поверхности полученных при $\Delta T < 10$ К слоев имела наименьшую шероховатость (рис. 6а), а граница раздела между слоями AlGaInSbBi и подложкой InSb ровной без различных включений. С увеличением начального пересыщения $\Delta T > 10$ К растет рассогласование периодов решетки подложки и слоя. Кроме того, при сильном пересыщении в растворе-расплаве образуются микрокристаллы AlGaSb, InSb, GaSb, которые осаждаются на поверхность подложки и нарушается планарность фронта кристаллизации и увеличивается шероховатость поверхности слоя (рис. 5б). С другой стороны, величина пересыщения также влияет на количество Al в твердой фазе по причине его большого коэффициента распределения $K_{Al} > 50$ и минимального содержания в жидкой фазе. Необходимые потоки атомов алюминия к фронту кристаллизации могут возникнуть лишь при относительно большом пересыщении. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе оптимальных условий кристаллизации. Необходимый поток атомов компонентов к фронту кристаллизации при подпитке из перекристаллизуемого источника, например, поликристалла AlGaSb. Эти обстоятельства необходимо учитывать при выборе оптимальных условий кристаллизации AlGaInSbBi.

Результаты исследований упругих напряжений от концентрации висмута в твердых растворах AlInSbBi(InSb) (кривые 1–3) и AlGaInSbBi(InSb) (кривые 4–6) рис. 7, показывают, что с увеличением концентрации висмута величина упругих напряжений возрастает, особенно при $x_{Bi} > 0.25$ мол. дол. Добавление Ga в твердый раствор AlInSbBi делает его более напряженным (рис. 7, кривые 4–6). Результаты исследования σ по тол-

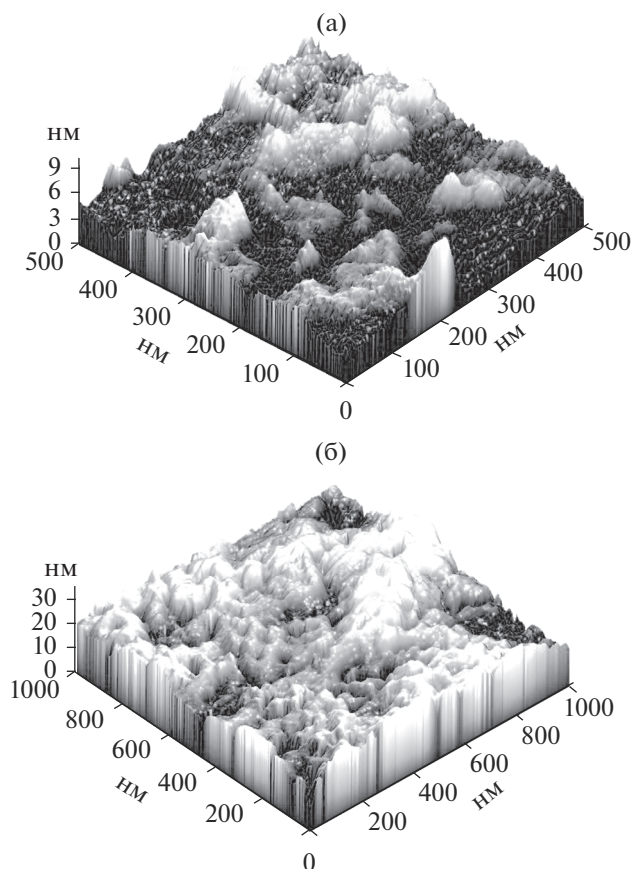


Рис. 6. Трехмерная морфология поверхности (АСМ-изображение) эпитаксиальных слоев $\text{AlGaInSbBi}(\text{InSb})$ постоянного состава, полученных при различных величинах начальной переохлаждения: а – $\Delta T = 8$ К; б – $\Delta T = 15$ К.

щине выращенных пленок $\text{AlGaInSbBi}(\text{InSb})$ (рис. 7, кривые 7) показали значительное ухудшение структурного совершенства на границе гетероструктуры. Это связано с тем, что в приграничной области состав значительно изменяется, что ведет к рассогласованию периодов решетки слоя и подложки и возникновению дефектов и напряжений. Такая дефектная и напряженная область отсутствует в гетероструктурах $\text{AlGaInSbBi}(\text{InSb})$ постоянного состава (рис. 7, кривая 8).

Исследование фотолюминесценции гетероструктур $\text{AlGaInSbBi}(\text{InSb})$ показало монотонное смещение энергетического пика E_g в длинноволновую область с ростом содержания висмута в эпитаксиальных слоях AlGaInSbBi , обусловленное уменьшением ширины запрещенной области (рис. 8). Кроме того, по мере увеличения висмута в слоях AlGaInSbBi увеличивается интенсивность низкоэнергетического пика $E_{\text{в}}$, связанного с появлением акцепторных комплексов ($V_{\text{In}}\text{InSb}$). Такое перераспределение интенсивности люминесценции связано с увеличением концентрации

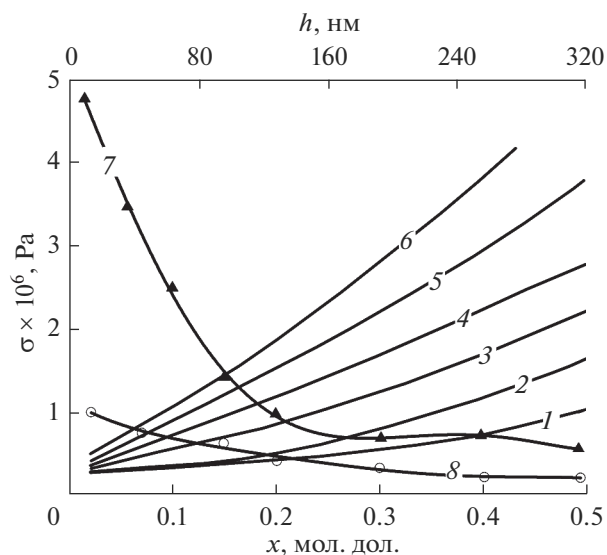


Рис. 7. Зависимость величины упругих напряжений от концентрации Bi в гетероструктурах: (1–3) – $\text{AlInSbBi}/\text{InSb}$; (4–6) – $\text{AlGaInSbBi}/\text{InSb}$ (1, 4 – $G = 10$ К/см; 2, 5 – $G = 30$ К/см; 3, 6 – $G = 30$ К/см); 7 – для варизонных гетероструктур; 8 – для гетероструктур постоянного состава.

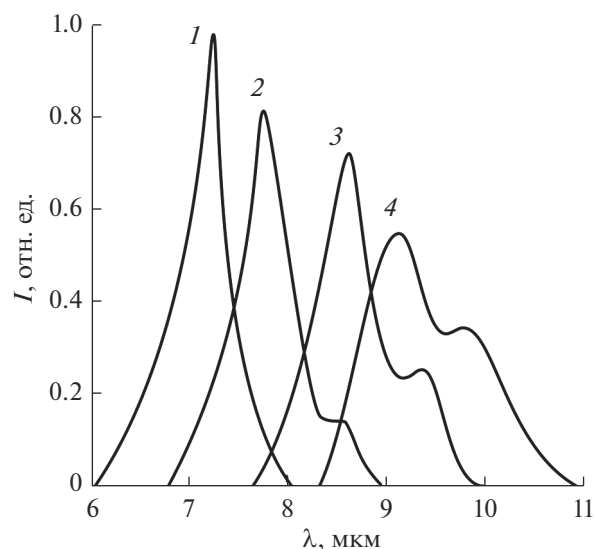


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев AlGaInSbBi (77 К) при концентрациях Bi: 1 – 0.5; 2 – 0.2; 3 – 0.3; 4 – 0.5 мол. дол.

комплексов $V_{\text{In}}\text{InSb}$. Следует отметить, что ширина спектра фотолюминесценции увеличивается, а интенсивность пика уменьшается с ростом концентрации висмута. Это косвенно свидетельствует об ухудшении структурного совершенства гетероструктур AlGaInSbBi с увеличением концентрации висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что висмут, замещая в антимониде индия Sb в подрешетке сурьмы, увеличивает вероятность образования антиструктурных дефектов Bi_{In} и Bi_{Ga} , что ведет к увеличению внутренних напряжений в эпитаксиальных слоях AlGaInSbBi. В выращенных эпитаксиальных слоях AlGaInSbBi дополнительным источником упругих напряжений служит наличие градиента состава по толщине слоя.

Основными технологическими параметрами, определяющими качество поверхности, структурные и люминесцентные свойства гетероструктур AlGaInSbBi/InSb, являются состав, толщина жидкой зоны, температуры и ее градиент.

Интенсивность люминесценции уменьшается, а ширина спектра ФЛ увеличивается с ростом концентрации Bi в эпитаксиальных слоях AlGaInSbBi, что говорит об ухудшении структурного совершенства гетероструктур AlGaInSbBi/InSb.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования профилей распределения компонентов, морфологии слоев и фотолюминесценции выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10024). Результаты структурного анализа и исследования упругих напряжений получены при поддержке РФФИ (грант № 20-08-00108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Благин А.В. Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных материалов. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 374 с.
2. Кузнецов В.В., Лунин Л.С., Ратушный В.И. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений $A^{III}B^V$. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
3. Seredin P.V., Glotov A.V., Lenshin A.S. et al. // Semiconductors. 2014. V. 48. P. 21. <https://doi.org/10.21883/FTR.2018.01.45329.8565>
4. Алфимова Д.Л., Лунина М.Л., Лунина Л.С. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 7. С. 1277. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.07.46109.194>
5. Song H.Z., Hadi M., Zheng Y. et al. // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12. P. 128. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1898-y>
6. Kuznetsov V.V., Kognovitskaya E.A., Lunina M.L., Rubtsov E.R. // Russ. J. Phys. Chemistry A. 2011. V. 85. № 12. P. 2210. <https://doi.org/10.1134/S003602441112020X>
7. Gulebaglan S.E., Dogan E.K., Aycibin M. et al. // J. Phys. 2013. V. 11. P. 1680. <https://doi.org/10.2478/s11534-013-0314-1>
8. Sinel'nikov B.M., Lunina M.L. // Inorganic Materials. 2012. V. 48. P. 877. <https://doi.org/10.1134/S0020168512090154>
9. Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л. и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 33. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010018>

Bismuth Effect on Structural Perfection of AlGaInSbBi Elastic-Strained Epitaxial Layers Grown on InSb Substrates

D. L. Alfimova¹, M. L. Lunina¹, L. S. Lunin^{1,2,*}, O. S. Pashchenko¹,
A. S. Pashchenko¹, A. N. Yatsenko²

¹Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: lunin_ls@mail.ru

The bismuth effect on structural perfection of AlGaInSbBi elastic-strained epitaxial layers grown on InSb substrates in temperature gradient field was researched. The optimal parameters of the growing process of AlGaInSbBi (InSb) epitaxial layers were revealed, at which the layers had high structural perfection and minimal roughness: $0.05 < x_{Bi}^s < 0.2$ mol fraction, the temperature gradient is $10 \leq G \leq 30$ K/cm, the thickness of liquid zone $60 \leq l \leq 100$ μ m, the temperature range is $623 \leq T \leq 823$ K.

Keywords: AlGaInSbBi epitaxial layers, indium antimonide, temperature gradient, elastic strains, bismuth, lattice constant, diffraction reflection curve, roughness, surface, structural perfection.