

УДК 621.791.037

**ГРАДИЕНТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК A_3B_5 И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПОВЕРХНОСТИ***Арутюнян М. Г., Благин А. В., Попова И. Г.*

Донской государственной технической
университет, Ростов-на-Дону, Российская
Федерация

amisak66@gmail.coma-blagin@mail.ruinna111109@rambler.ru

Обсуждаются результаты исследования новых материалов электронной техники — фоточувствительных твердых растворов на основе антимонида индия. Объекты исследований: процессы роста эпитаксиальных слоев твердых растворов; морфология их поверхности; процессы самоупорядочения и формирования субструктуры твердых растворов. Экспериментальное подтверждение процессов самоупорядочения заключается в описываемом механизме формирования периодических цепей островков и ячеистой гексагональной структуры. Впервые осуществлена теоретическая интерпретация результатов с позиций теории самоорганизации неорганических систем.

Ключевые слова: градиентная жидкофазная эпитаксия, субструктура твердых растворов, термомиграция расплава, самоупорядочение, материалы инфракрасной оптоэлектроники.

Введение. Полупроводниковые структуры с искусственно созданным потенциалом заняли прочное место в физике и технологии оптоэлектронных приборов, поскольку на их основе возможно создание лазеров со сверхмалыми значениями порогового тока и оптоэлектронных приборов с перестраиваемой частотой [1]. Среди них особое место занимают тонкие плёнки на основе бертоллидов A_3B_5 , легированные изовалентной примесью — висмутом. Содержание Bi влияет на скорость роста плёнок. Если этот элемент составляет основу расплава (до 80 % по объёму), теплопроводность его низка — не более 10 Дж/(м·с·К) (у индиевых расплавов в 3 раза, а у галлиевых в 6,5 раз выше). Это позволяет поддерживать градиент температуры в зоне кристаллизации.

В статье обсуждаются возможности создания условий самоорганизации в двухфазных многокомпонентных системах «кристалл-расплав», содержащих висмут, и проявления квантовых свойств на мезоскопическом (~ 100 нм) уровне.

UDC 621.791.037

**GRADIENT CRYSTALLIZATION OF
PHOTOSENSITIVE EPITAXIAL A_3B_5
FILMS AND INVESTIGATION OF THEIR
SURFACE***Arutyunyan M.G., Blagin A. V., Popova I.G.,*

Don State Technical University, Rostov-on-Don,
Russian Federation

amisak66@gmail.coma-blagin@mail.ruinna111109@rambler.ru

The article discusses the research results of new electronic equipment materials - photosensitive solid solutions based on indium antimonide. Object of research: growth processes of solid solutions epitaxial layers; morphology of their surface; processes of self-ordering and the formation of substructure of solid solutions. The experimental confirmation of the self-ordering processes is in the described mechanism for the formation of islands periodic chains and a cellular hexagonal structure. The theoretical interpretation of the results from the theory of self-organization positions of inorganic systems was realized for the first time.

Keywords: gradiental liquid phase epitaxy, solid solutions substructure, thermomigration of melt, self-consistency, materials of infrared optoelectronics

О квантовых свойствах мезоскопических систем

В твёрдой фазе возникают модулированные по составу слои, поскольку внедрение атомов Bi растягивает решетку, и энергетически выгодной является структура с чередованием упругих напряжений разного знака [2]. На участках, обогащенных висмутом, могут проявляться квантово-размерные эффекты. Суть их заключается в следующем. Если характерный масштаб (толщина слоя) d сопоставим с длиной λ де-Бройлевской волны носителей заряда,

$$d \sim \lambda \sim h / (2m^*E)^{1/2}, \quad (1)$$

где m^* — эффективная масса электронов.

В плёнках металлов и чистых полупроводников (Si, Ge) эффективная масса того же порядка, что и обычная масса электрона — 10^{-30} кг — уровень Ферми порядка одного электронвольта и длина де-Бройлевской волны порядка 1-10 Å. В твёрдой фазе с высоким содержанием полуметаллов, таких как графит, сурьма, висмут, эффективная масса на 2–3 порядка выше. Толщина плёнки (как и длина волны де Бройля) в 30 раз больше — до 30–50 нм.

Слои твёрдых растворов заданного состава, допированные Bi, имеют толщину порядка 50 нм и выращиваются методом градиентной жидкофазной эпитаксии [3]. При этом в слоях образуются области, в которых содержание Bi оказывается повышенным — до 0,04 мол. дол. в системах InSbBi/InSb (по сравнению с матрицей, где это значение не превышает 0,01 мол. дол.). Предельные значения содержания висмута соответствуют результатам моделирования фазовых равновесий [4].

Обсуждение результатов исследования кинетики роста и морфологии плёнок

В работе изучались процессы эпитаксии и свойства слоев четырехкомпонентного твердого раствора — антимонида-висмутида галлия и индия. Кинетика кристаллизации исследовалась поэтапно. В основу эксперимента была положена технология, изложенная в [5]. Композиции «пластина-затравка — пластина-источник» формировались с различной взаимной ориентацией, рассматривались различные комбинации ориентаций (100) и (111).

На рис. 1 приведены данные исследования зависимости скорости роста от толщины жидкой зоны ℓ . Температура кристаллизации поддерживалась в диапазоне от 680 до 685 К.

Большее влияние на скорость оказала ориентация подложки, т.к. именно на ее пластине идет процесс затвердевания. Кристалл-источник растворяется, но и его ориентация имела значение.

Сложное поведение висмута в двухфазной среде, как следует из экспериментов, может играть роль фактора частичного самоупорядочения и формирования субструктуры. Микроскопические исследования поверхности выполнялись для образцов пленок твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}Sb_{1-y}Bi_y/InSb$.

Согласно [3], в области малых значений толщины жидкой зоны ($\ell \leq 30$ мкм) имеет место кинетический режим, при ℓ больше 70 мкм — диффузионный, в промежуточной области — оба механизма («смешанный режим»), обеспечивающий наибольшие значения скорости термомиграции. В области кинетического массопереноса процесс определяется «переносом» поверхности затвердевания [6].

Методика кинетических измерений заключалась в следующем. По окончании процесса градиентной жидкофазной эпитаксии (ГЖЭ) делались сколы образцов, на которых идентифицировались пути зоны; их длина, отнесенная ко времени перекристаллизации, давала значение скорости роста V_p .

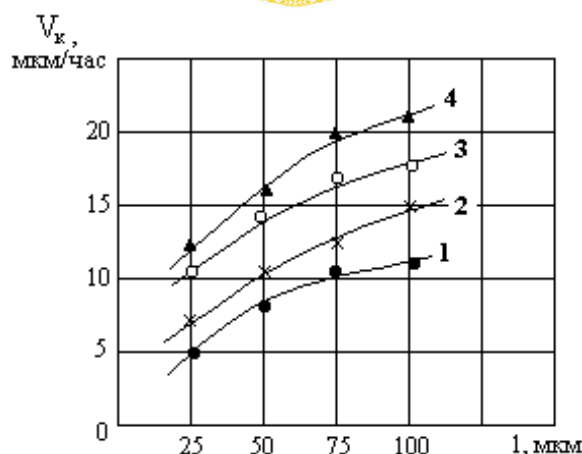


Рис. 1. Зависимость скорости роста плёнок $Ga_xIn_{1-x}Sb_{1-y}Bi_y/InSb$ от толщины жидкой зоны ($T=685$ K). Ориентация затравки/источника: 1 — (100)/(100); 2 — (100)/(111); 3 — (111)/(111); 4 — (111)/(100)

Установленные факторы влияния на скорость перекристаллизации: толщина расплава, градиент температуры, ориентация пластины-затравки, состав расплава и содержание подпитывающих компонентов в кристалле-источнике.

На микроскопе МИМ-4 (оптическая система с выводом данных на ПК) изучалась поверхность выращенных плёнок и на основе исследований рассматривались кинетические особенности процесса ГЖЭ. Одним из основных факторов явился состав расплава (главным образом, содержание в нём висмута).

Поверхностные фигуры отображены на рис. 2, из которого видно практически зеркальное состояние плёнок. Градиент температуры при росте этих плёнок не превышал 25 К/см, зона имела состав — индий-галлий-висмут в соотношении 3:4:3. Наблюдался послойный рост с небольшими вариациями, приводившими к выделению на микрофотографиях каналов, обогащённых Bi.

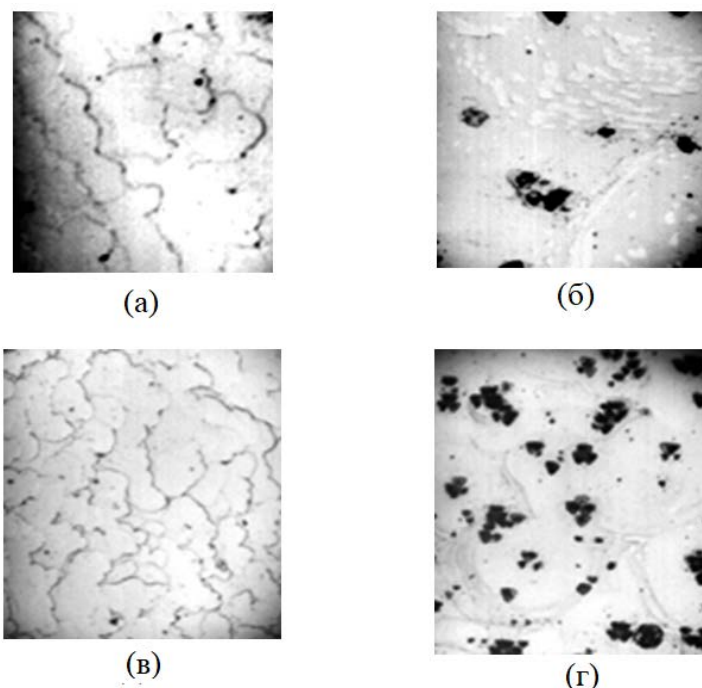


Рис. 2. Поверхности плёнок антимионида-висмутида галлия индия, $\times 200$

- а) $\nabla T = 30$ К/см, $X_{Bi}^L = 45$ %; б) $\nabla T = 45$ К/см, $X_{Bi}^L = 50$ %;
 в) $\nabla T = 45$ К/см, $X_{Bi}^L = 60$ %; г) $\nabla T = 48$ К/см, $X_{Bi}^L = 60$ %

При увеличении содержания Bi до 45–60 % в жидкой зоне возникали фигуры самоупорядочения (рис. 2 б). В тех случаях, когда градиент температуры возрастал до 40–45 К/см, более интенсивной становилась генерация дислокаций, что нашло макроскопическое проявление в виде «спиралей роста» (рис. 2 в).

При дальнейшем повышении градиента температуры скорость достигала экстремальных значений (до 0,7 мкм/мин). Помимо нормального роста, происходило затвердевание в плоскости слоя. На поверхности четко различимы гексагональные фигуры-террасы (пленка четверного твердого раствора $\text{Ga}_{0,42}\text{In}_{0,58}\text{Sb}_{0,975}\text{Bi}_{0,025}/\text{InSb}$, градиент $\nabla T \approx 45$ К/см, содержание Bi в расплаве 65 % (рис. 2 г).

Оценка высоты террас составила от 120 до 170 нм.

Теоретические аспекты работы: самоорганизация субструктуры

Для надежного установления наличия эффектов самоорганизации субструктуры нужны дополнительные исследования. Однако в их пользу говорят следующие факты. Стартовые условия самоупорядочения, как показано в работе [7], выступают следующие факторы:

1. Большое значение имеет движущая сила процесса (для «раскачки» системы, возникновения альтернативных путей преобразований в них). В исследуемом случае этот фактор налицо. Движущая сила — градиент концентраций компонентов — обеспечивается большими значениями градиента температуры ∇T .

2. Объем ростовой композиции должен быть не слишком мал, чтобы в нём могли макроскопически проявиться флуктуации состава (в рассматриваемых условиях это обеспечено, так как совокупный объем расплава и пластин — кристаллов источника и затравки — составляет не менее $0,3 \text{ см}^3$.)

3. Плотность массопереноса должна нелинейно зависеть от движущей силы — это выполняется тоже автоматически, поскольку имеет место температурный гистерезис термомиграции [8].

4. Производная от последней по силе должна быть положительной (это вообще очевидно — с ростом градиента температуры скорость перекристаллизации растёт). Таким образом, все условия самоорганизации в процессе ГЖЭ выполняются. Очевидно, нужен поиск оптимальных условий для того, чтобы обеспечить формирование приборно-значимой структуры плёнок многокомпонентных твердых растворов соединений A_3B_5 .

Заключение. В работе обсуждаются свойства новых материалов электронной техники — эпитаксиальных слоев твердых растворов GaInSbBi . Показано, что в условиях градиентной жидкофазной эпитаксии становится возможным осуществление технологического режима, обеспечивающего самоупорядочение поверхностной структуры, в частности, формирование островковых цепей и гексагонов с характерным размером порядка 100 нм, которые вносят особенности в электронный спектр и фотоэлектрические параметры новых материалов. Такие материалы привлекательны в качестве активных областей оптоэлектронных приборов среднего ИК диапазона.

Библиографический список

1. Алферов, Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж. И. Алферов // Физика и техника полупроводников. — 1998. — Т. 32, Вып. 1. — С. 3–18.
2. Щукин, В. А. Спонтанное формирование полупроводниковых наноструктур.



Автореф. дис. ... д-ра ф.-м. наук / В. А. Щукин. — Санкт-Петербург, 1998. — 162 с.

3. Лозовский, В. Н. Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных полупроводниковых материалов / В. Н. Лозовский, Л. С. Лунин, А. В. Благин. — Ростов-на-Дону : СКНЦ ВШ, 2003. — 376 с.

4. Благин, А. В. О механизме формирования сверхрешеточных структур в ходе кристаллизации многокомпонентных висмутидов / А. В. Благин // Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. науки. — 2000, № 2. — С. 78–80.

5. Марьев, В. Б. Зонная плавка с градиентом температуры в системах GaP и GaAsP. Автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук / В. Б. Марьев. — Новочеркасск, 1974. — 187 с.

6. Лозовский, В. Н. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов / В. Н. Лозовский, Л. С. Лунин, В. П. Попов. — Москва : Металлургия. — 1987. — 232 с.

7. Третьяков, Ю. Д. Самоорганизация в физико-химических системах на пути создания новых материалов. (обзор) / Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников, Е. А. Гудилин // Неорганические материалы. — 1994. — Т. 30, № 3. — С. 270–290.

8. Баранник, А. А. Кинетика кристаллизации в висмутсодержащих гетеросистемах Al-In-Sb-Vi и Ga-As-P-Vi / А. А. Баранник [и др.] // Неорганические материалы. — 2008. — Т. 44, № 12. — С. 1430–1433.