

Твердые растворы с мезоструктурой на основе арсенида-висмута индия

А.В. Благин¹, Л.В. Благина², Н.А. Нефедова³

¹*Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону,*

²*Институт технологий ДГТУ, Волгодонск,*

³*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова*

Аннотация: В работе исследованы процессы жидкофазной эпитаксии нового материала инфракрасной оптоэлектроники – арсенида индия, легированного висмутом при использовании ступенчатого теплового поля. Проведен анализ равновесия фаз в процессе роста твердого раствора. Показана возможность формирования мезоструктуры (модуляции состава по координате роста). Рассмотрены проблемы дефектообразования в композитных слоях, выращенных из расплава. Обсуждаются пути уменьшения плотности дислокаций в градиентных слоях. Разработан относительно несложный способ управления тепловым полем температуры в зоне кристаллизации и новая технологическая процедура последовательной кристаллизации твердых растворов с мезоструктурой.

Ключевые слова: твердые растворы, жидкофазная эпитаксия, арсенид индия, мезоструктура, ступенчатое тепловое поле, генерация дислокаций.

Введение

Одним из главных объектов исследования в лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» являются висмутсодержащие соединения III – V групп [1-3]. С точки зрения кристаллохимических свойств висмут существенно отличается от других элементов V группы Периодической системы. Так, например, он не образует парную ковалентную связь с «партнерами» III группы (*Al, Ga, In*). Он обладает большим значением ковалентного радиуса (0,473 нм) и проявляет низкую степень ионности в химических соединениях, например, оксиде. Как отмечается в [4], дырки и электроны имеют в *Bi* сходный энергетический спектр. Поэтому этот элемент достаточно инертен. С индием висмут образует соединение *In₂Bi* [5]. По-видимому, этим объясняется низкая растворимость висмута в многокомпонентных соединениях, содержащих *In*. С другой стороны, играя роль изовалентной примеси, *Bi* способен существенно модифицировать

фазовое пространство состояний бинарных систем. Дефектообразование, стимулированное замещением висмутом позиций компонента V группы, может носить регулярный характер, что, несомненно, представляет интерес с точки зрения управления приборно значимыми свойствами материалов. В настоящей работе рассмотрены некоторые термодинамические и структурные аспекты таких материалов на примере $InAs<Bi>$.

Кристаллизация твердого раствора и образование дислокаций в системе $In-As-Bi$

В простейшем случае бинарной системы ($InAs$) с легированием ее изовалентным компонентом (Bi) нами осуществлен расчет состава твердой фазы в квазихимическом приближении с предварительной оценкой термодинамических характеристик (энтропии плавления, потенциала смешения параметров, представленных параметрами взаимодействия как функциями температуры) согласно методике [6]. Поверхности равновесных составов построены в привязке к экспериментальным данным.

Рост осуществлялся в вертикальной технологической камере установки, смонтированной в лаборатории на базе промышленного блока очистки металлов «Радуга-80». Был осуществлен модифицированный вариант жидкофазной эпитаксии, с использованием ступенчатого теплового поля. Технологическая оснастка изложена в работе [2]. На рис. 1 приведена схема периодического изменения параметров теплового поля. Здесь τ_h – стадия готогенизации жидкой зоны, τ_{cr} – стадия кристаллизации первичных эпитаксиальных слоев, τ_p – стадия первого повышения температуры. Периодическое скачкообразное повышение и понижение температуры позволяет осуществить рост слоев модулированным составом.

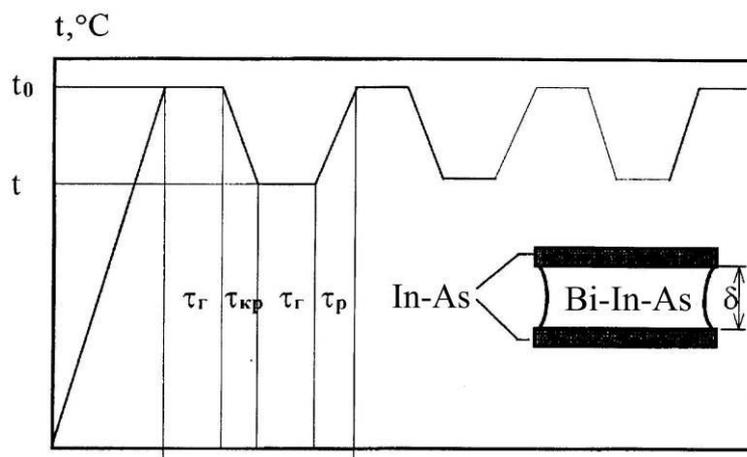


Рис. 1. – Температурный режим процесса роста структур $InAs\langle Bi \rangle$

Отметим здесь особенности технологического процесса для твердого раствора $InAs\langle Bi \rangle$. Раствор-расплав насыщался Bi при $T \approx 855$ К, требуемое концентрационное переохлаждение достигалось при $\Delta T = 12,5$ К, скорость изменения температуры варьировалась от 0,5 до 1,5 К/мин. Скорость при выращивании слоев толщиной 50 и более мкм определялась как отношение длины миграции жидкой зоны ко времени, затрачиваемого на выход поверхности затвердевания к тыльной стороне гетерокомпозиции. На малых толщинах слоев использовались так называемые «маркеры времени» [2]. Кратковременные импульсы тока с интервалом ~ 10 секунд обуславливают формирование дислокаций на профиле твердого раствора. Их следы на профиле разделены промежутками. Длина дистанции между последними делится на скважность импульсов – так формируются маркеры времени. Вследствие непостоянства теплопроводности включения этот процесс может обнаруживать нелинейность разного уровня, однако метод обеспечивает минимально необходимую точность. Для определения корреляций между толщинами включения и наращиваемого слоя из подложек формировалась стопа, после чего с использованием оптического микроскопа МИМ-2006.01, снабженного цифровым интерфейсом определялась толщина готовой гетерокомпозиции. Для травления структуры использовался раствор оксида хрома в разбавленной плавиковой кислоте, $Cr_2O_3 : H_2O : HF$ в соотношении

0,2 г: 100 мл: 2,5 мл. Распределение дислокаций исследовалось с применением модифицированного метода «девяти полей зрения» [7]. Перед аналитической процедурой образцы протравливались в растворе $\text{NO}_3:\text{HF}=3:1$. В процессе жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) осуществлялась естественная конвекция во включении расплава. При снижении температуры на ΔT по координате роста устанавливается градиент концентрации Bi , и его массоперенос осуществляется к тыльной стороне гетерокомпозиции. Размер примыкающей к источнику части композиции d_g превосходит толщину d_n

$$\Delta d = d_g - d_n = \frac{M \cdot \rho_2}{2 \cdot A \cdot \rho_1} (C_0 - C)(\delta - \delta_{кр}), \quad (1)$$

где M – молекулярный вес $InAs$; ρ_1 – его плотность; A и ρ_2 – соответствующие характеристики Bi . Стартовая (при $T = T_0$) и текущая концентрации $InAs$ в растворителе (Bi) обозначены C_0 и C соответственно. Динамика роста основана на следующем: при нагревании композиции до текущей температуры T толщина расплава превышает толщину слоя на Δd . В ходе единичного цикла температуры между значениями T и T_0 на подложке-источнике формируется слой, поверхность затвердевания которого удалена от источника на Δd , при этом матричная подложка расплавляется на соответствующую глубину. При повторении цикла N раз кристаллизуется слой толщиной $h = N\Delta d$. Если смещать значения T и T_0 на постоянную величину в ходе каждого цикла, происходит рост слоя модулированного состава. Такое смещение осуществляется при использовании автоматического блока управления, выполненного на микроконтроллере C8051F015 [2].

Атомно-кинетические параметры процесса, тем не менее, остаются неопределенными, поэтому критический масштаб жидкой зоны определяется на основе серии экспериментов, где измеряются значения толщин слоев на источнике и матричной пластине. При скорости расхода $InAs$ в жидкой зоне

$v_{melt} = dC/dt \approx 0.0002$ ат. доли/сек критическая толщина расплава составила $\delta_K \approx 380$ мкм. Это значение позволяет определить коэффициент диффузии основного материала наращиваемого слоя в расплаве по методике [8]:

$$D = \sqrt{\frac{M \cdot g \cdot (\rho_1 - \rho_2) a \cdot \delta_K^5}{8 \cdot Ra_K \cdot A \cdot \rho_2 \cdot \nu \cdot C}},$$

где $Ra_K = 1100$ – критическое число Рэлея, разграничивающее стационарный и конвективный режимы; g – ускорение свободного падения, ν – коэффициент кинематической вязкости. Коэффициент диффузии составил $D \approx 10^{-4}$ см²/с.

Плотность дислокаций существенно зависит от температуры процесса. Резкое снижение этой величины (до значений $\sim 7 \cdot 10^3$ см⁻² и менее) наблюдалось для слоев, толщина которых превосходила 30...40 мкм.

Вероятно, это обусловлено смыканием полупетель сетки дислокаций при достаточном удалении от подложки. Это свидетельствует о формировании модулированной структуры с псевдоморфным сопряжением. Кроме того, в присутствии Bi растет энергия дислокаций на единицу площади. Косвенно это подтверждается фактом повышения микротвердости по отношению к $InAs$, выращенному из расплава свинца [9].

Твердый раствор арсенида индия, как показали эксперименты, может в условиях ступенчатого теплового поля перейти в термодинамически нестабильную фазу. Потеря устойчивости фронтом кристаллизации как правило [10], вызвана растущим концентрационным переохлаждением, когда наклон $m = dT/dC$ поверхности ликвидуса становится критичным:

$$\frac{dT}{dz} + \frac{\lambda_{жс} - \lambda_{кр}}{\lambda_{жс} + \lambda_{кр}} \frac{dT}{dz} + \frac{Lv}{\lambda_{жс} + \lambda_{кр}} - m \frac{dT}{dz} < 0,$$

где dT/dz – температурный градиент, dC/dz – градиент содержания расходуемого состава источника; $\lambda_{жс}$ – коэффициент теплопроводности растворителя (в нашем случае Bi), $\lambda_{кр}$ – коэффициент теплопроводности твердой фазы, L – скрытая теплота фазового перехода и v – скорость миграции включения.

Для межфазной поверхности справедливо

$$\lambda_{жс} \left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=z_0} = \lambda_{кр} \left. \frac{dT_1}{dz} \right|_{z=z_0},$$

здесь T_0 и T_1 – температуры в рабочей зоне и у тыльной стороны композиции соответственно.

В ходе исследований был обнаружен фактор увеличения требуемого концентрационного переохлаждения: низкая теплопроводность обогащенного Bi расплава. Коэффициент теплопроводности чистого Bi составляет ~ 16 % от соответствующего значения чистого Ga (85 и 515 мДж/(см×с×К) соответственно). Это позволяет существенно повысить температурный градиент в рабочей зоне и при меньших затратах материала достичь необходимого для эпитаксиального роста переохлаждения.

Градиентная эпитаксия и дефектообразование в системах с галлием и сурьмой

Из предварительно выращенного источника арсенида индия-галлия осуществлялась кристаллизация четырехкомпонентного твердого раствора $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}Sb_y$, легированного висмутом. Использовались зоны состава $Ga:Bi$ 10:25 (высокая точность соотношения не требуется, поскольку висмут является пассивным растворителем, а коэффициент сегрегации Ga в

рассматриваемом системе близок к 1). Были получены составы с $X = 0.05 \dots 0.16$ ат. дол. и $Y = 0.12$ ат. дол.

Рельеф необработанных поверхностей исследовался на оптическом микроскопе МИМ-2006.01 с цифровым интерфейсом *Surface.12mod*, дающим дополнительное увеличение с сохранением разрешения.

При высоких содержаниях сурьмы ($Y \geq 0.8$) уровень легирования Bi был наибольшим (до 0,3 %), при этом растягивающие напряжения в нескольких образцах привели к растрескиванию слоя (рис. 2, а), имевшему периодический характер (комплексы трещин повторялись через каждые 17...20 мкм). Это стимулировало формирование пор дендритной структуры и ликвацию их растворителем (рис. 2, б). Нами этот процесс интерпретирован как модификация эффекта Киркендалла-Френкеля [1]. Основным фактором упругих напряжений явились деформации растяжения решетки атомами Sb , Bi . Для тонких эпитаксиальных пленок еще одним фактором напряженного состояния являются силы поверхностного натяжения, сжимающие мигрирующее включение на межфазных поверхностях. Релаксация напряженных состояний обуславливает ряд деградационных процессов: двойникование, генерацию дефектов упаковки и развитых сеток дислокаций.

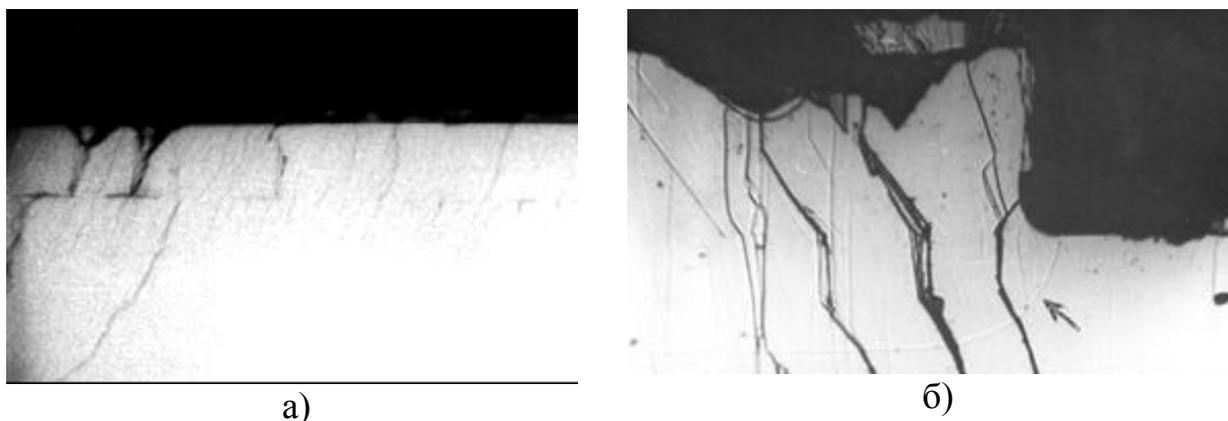


Рис. 2. – Макродефекты в эпитаксиальном слое твердого раствора на основе $InAs<Bi>$

Однако механические напряжения выступают и упорядочивающим фактором, обеспечивая кристаллизацию по псевдоморфному [2] механизму, а также способствующим формированию мезоструктуры. Этому процессу для двух образцов предшествовало развитие «террас» (рис. 3, а). Еще в одном эксперименте травление поверхности выявило включения с характерной огранкой (рис. 3, б).

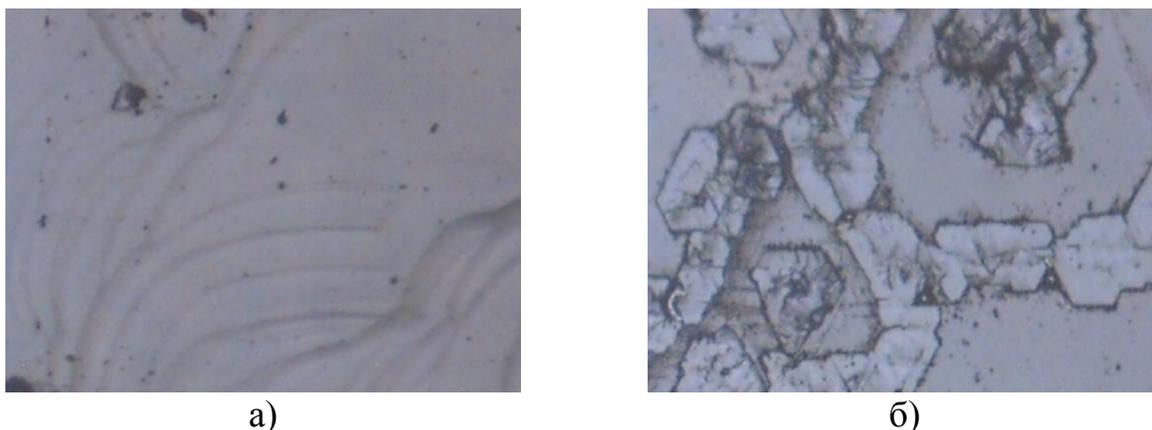


Рис. 3. – Рельеф поверхности эпитаксиальных структур на основе $InAs<Bi>$, содержащих Ga и Sb , а) «террасы», б) включения второй фазы

При использовании разработанного в лаборатории «Кристаллы и структуры для твердотельной электроники» блока управления на основе микроконтроллера С8051F015 (применялась процедура «*bac propagation*» [10], использующая статистические данные по термодинамике роста подсистем твердого раствора $Ga-In-As-Sb$) были получены приборно пригодные образцы (рис. 4) твердого раствора $In_{1-X}Ga_XAs_{1-Y}Sb_Y$ с содержанием $X = 0,08$, $Y = 0,12$. На рис. 4, а приведен скол структурно совершенного слоя толщиной 28 мкм. Рис. 4, б – изображение скола двойной гетероструктуры, для которой в пилотном эксперименте обнаружена способность к когерентному излучению ($\lambda = 1150$ нм).

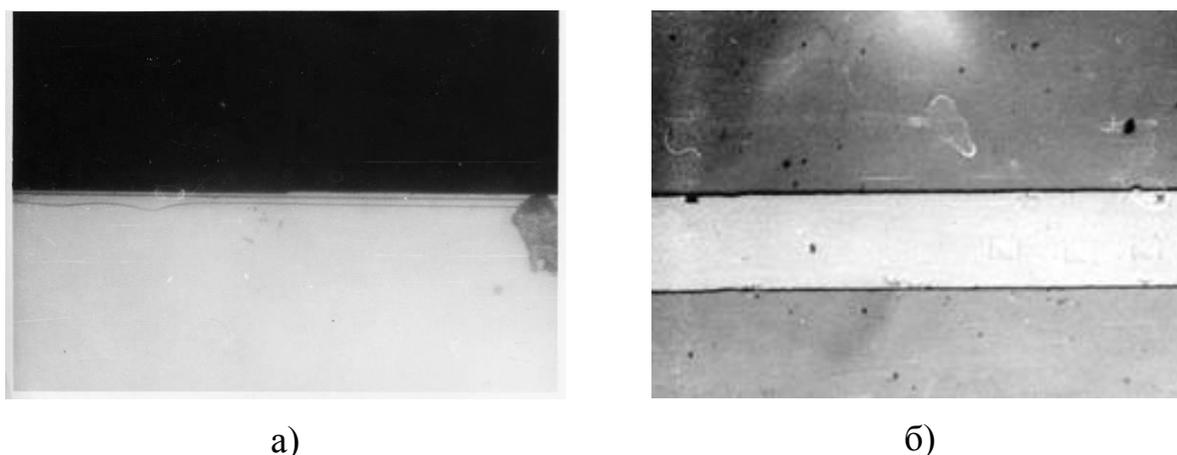


Рис. 4. – Совершенные слои твердого раствора $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}Sb_y$. Лазерная ДГС
а) слой с мезоструктурой, $\times 100$; б) лазерная гетероструктура, $\times 250$

Выводы

Экспериментальные исследования процессов кристаллизации эпитаксиальных твердых растворов на основе $InAs<Bi>$ показали, что использование дополнительных изовалентных компонентов (Ga , Sb) может приводить к развитию дефектности, как на поверхности слоев, так и в их объеме, однако возможно управление ростом таких кристаллических систем и формирование топологии мезо - и двойных гетероструктур. Анализ процессов генерации дислокаций дал возможность выявить эффективные пути снижения плотности линейных дефектов. Разработан простой способ повышения градиента температуры в зоне кристаллизации и, соответственно, достижения порогового значения концентрационного переохлаждения.

Литература

1. Лунин Л.С., Благин А.В., Алфимова Д.Л., Попов А.И., Разумовский П.И. Физика градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур // СКНЦ ВШ ЮФУ. 2008. – 235 с.
2. Лунин Л.С., Баранник А.А., Сысоев И.А., Смолин А.Ю. Техника градиентной эпитаксии полупроводниковых гетероструктур электронной техники // СКНЦ ВШ ЮФУ. 2008. – 160 с.

3. Razeghi M. Overview of antimonide based III-V semiconductor epitaxial layers and their applications at the center for quantum devices // Eur. Phys. Journ. Applied Physics. 2003. V. 23. pp. 149-205.
 4. Фальковский Л.А. Физические свойства висмута // УФН. 1968. Т. 94. № 1. С. 3-41.
 5. Щербаченко Л.П., Шепелевич В.Г., Гусанова Е.В. Микроструктура быстрозатвердевшего висмутида индия. М.: ПРОБЕЛ-2000. 2016. С. 22-25.
 6. 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.
 7. Miyazaki N., Kutsukake H., Kumamoto A. Development of 3D dislocation density analysis for annealing process of single crystal ingot // J. Cryst. Growth. 2002. V. 243. pp. 47-54.
 8. Maronchuk I.E., Najdenkova M.V., Kurak V.V., Maronchuk A.I. Processes of low-dimensional structure growth by the method of pulse cooling of saturated solution-melt // J. Surf. Invest: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2004. № 9. pp. 94-98.
 9. Наливайко Е.В., Горовая Е.Ю., Бобрикова И.Г., Селиванов В.Н. Свойства покрытий сплавом цинк-никель, полученных из хлор-аммонийных электролитов // Инженерный вестник Дона, 2013, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1524.
 10. He G., Tang P., Pang X. Neural networks approaches to implementation of optimum Multiuser detection in CDMA channels // Intl. Journ. Of Electronics, 1996. Vol. 80. pp. 425-431.
-

References

1. Lunin L.S., Blagin A.V., Alfimova D.L., Popov A.I., Razumovsky P.I. SKNTs VSh SFU. 2008. 235 p.
2. Lunin L.S., Barannik A.A., Sysoev I.A., Smolin A.Yu. SKNTs VSh SFU. 2008. 160 p.
3. Razeghi M. Eur. Phys. Journ. Applied Physics. 2003. V. 23. pp. 149-205.
4. Falkovsky L.A. UFN. 1968. T. 94. № 1. pp. 3-41.
5. Scherbachenko L. P., Shepelevich V. G., Gusanova E. V. M.: PROBEL-2000. 2016. pp. 22-25.
6. Blagin A.V., Blagina L.V., Kodin V.V., Nefedova N.A., Popova I.G. Inzhenernyj vestnik Dona, 2018, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2018/4830.
7. Miyazaki N., Kutsukake H., Kumamoto A. J. Cryst. Growth. 2002. V. 243. pp. 47-54.
8. Maronchuk I.E., Najdenkova M.V., Kurak V.V., Maronchuk A.I. J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2004. № 9. pp. 94-98.
9. Nalivaiko E.V., Gorovaya E.Yu., Bobrikova I.G., Selivanov V.N. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/152410.
10. He G., Tang P., Pang X. Intl. Journ. of Electronics, 1996. Vol. 80. pp. 425-431.