

07  
**Получение градиентных слоев в четырехкомпонентной системе Al–Ga–As–Sn методом жидкофазной эпитаксии**

© Н.С. Потапович, В.П. Хвостиков, О.А. Хвостикова, А.С. Власов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: nsopotapovich@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 5 июля 2023 г.  
В окончательной редакции 23 августа 2023 г.  
Принято к публикации 25 августа 2023 г.

Проведено моделирование кристаллизации толстых (более  $50\ \mu\text{m}$ ) градиентных  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  слоев в системе Al–Ga–As–Sn. Методом жидкофазной эпитаксии получены  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  слои, легированные оловом, толщиной до  $85\ \mu\text{m}$ . Полученные экспериментальные профили градиента состава  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  соответствуют используемой теоретической модели для случаев роста из ограниченного объема раствора–расплава.

**Ключевые слова:** жидкофазная эпитаксия, AlGaAs, фазовые равновесия, фотоэлектрические преобразователи, градиентные слои.

DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56286.168-23

## Введение

Градиентные гетероструктуры на основе толстых (более  $50\ \mu\text{m}$ ) эпитаксиальных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с плавным изменением состава в настоящее время находят применение как для фотоэлектрических приемников с боковым вводом излучения [1–5], так и для светодиодных структур [6,7]. Конфигурация устройств с торцевой засветкой имеет ряд преимуществ: обеспечивает снижение оптических и омических потерь (так как оба контакта сплошные и вся фотоприемная поверхность открыта) и позволяет увеличить максимальную мощность фотоэлектрического преобразования.

Основной задачей при выращивании такого типа структур и высокоэффективных приборов на их основе является получение требуемого изменения состава твердого раствора (ширины запрещенной зоны и показателя преломления) по толщине эпитаксиального слоя. Оценка возможности получения необходимого градиента состава при выращивании слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  из галлиевого расплава методом жидкофазной эпитаксии рассматривалась в литературе как для случаев роста из полубесконечного объема, так и для случая роста из ограниченного объема [8,9], где скорость диффузии компонентов в жидкой фазе к границе раздела фаз многократно превышает скорость роста слоя, т. е. не происходит обеднения раствора–расплава. В случае высоких температур эпитаксии ( $T > 850^\circ\text{C}$ ) при отсутствии преднамеренного легирования на начальном этапе роста наблюдается кристаллизация слоев  $p$ -типа, а далее происходит инверсия типа проводимости при снижении температуры эпитаксии [10,11]. В качестве донорной примеси для  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  широко применяют олово (Sn) вследствие его низкой летучести, особенно при высоких температурах эпитаксии  $T = 900\text{--}950^\circ\text{C}$  [12]. В этом

случае уровень легирования эпитаксиальных слоев может значительно меняться по толщине при одном и том же содержании олова в ростовом расплаве из-за истощения Al в жидкой фазе в процессе длительного роста [13,14]. В случае необходимости получения толстых градиентных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$   $n$ -типа с заданным изменением состава по толщине и уровнем легирования, найденные в литературе теоретические оценки являются на практике малоприменимыми при проектировании и создании фотоэлектрических устройств с торцевым вводом излучения.

Целью настоящей работы является нахождение теоретических и экспериментальных кривых распределения состава  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и коэффициента преломления по толщине эпитаксиального слоя при различном содержании Sn в расплаве и определение оптимальных условий (температура роста, состав жидкой фазы), необходимых для кристаллизации градиентных слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  заданной толщины.

## 1. Экспериментальная часть

Слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  выращивались методом жидкофазной эпитаксии из галлиевого расплава. Для получения слоев  $n$ -типа проводимости в жидкую фазу добавляли олово (Sn). Содержание олова варьировалось от 0 до 0.2 mol.f. (мольных долей) в расплаве. Гомогенизация расплава осуществлялась на  $20^\circ\text{C}$  выше температуры начала роста слоя ( $T_0$ ) в течение 50–60 min. Растущий слой кристаллизовали на подложках GaAs ориентации (100) в потоке очищенного водорода. Температуру эпитаксии измеряли с помощью Pt–Pt/Rh-термопары с точностью  $1^\circ\text{C}$ . Эпитаксиальный рост слоев осуществлялся в графитовой кассете поршневого типа, где расплав продавливается через щель с помощью

Условия выращивания экспериментальных образцов

№ образца	Расплав 1	Расплав 2	Начало роста	Конец роста
1	Sn = 15% $V \approx 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	Sn = 0% $V \approx 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	$T_0 = 935^\circ\text{C}$ $X_{\text{AlAs}} = 0.53$	$T = 805^\circ\text{C}$ $X_{\text{AlAs}} \leq 0.1$
2	Sn = 15% $V \approx 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$	Sn = 0% $V \approx 1.0^\circ\text{C}/\text{min}$	$T_0 = 935^\circ\text{C}$ $X_{\text{AlAs}} = 0.57$	$T = 805^\circ\text{C}$ $X_{\text{AlAs}} \leq 0.1$

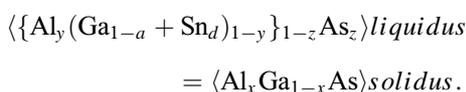
поршня. Это способствовало механическому очищению расплава от возможных окисных пленок. Использование поршневой кассеты с ограниченной высотой расплава ( $h = 1.5 \text{ mm}$ ) позволяло нивелировать влияние скорости диффузии компонентов к границе раздела фаз на скорость роста и состав градиентного слоя. Скорость охлаждения раствора расплава при эпитаксии варьировалась от  $0.5$  до  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Для исследований градиента состава по толщине AlGaAs было подготовлено два экспериментальных образца (см. таблицу). Последовательно на подложке GaAs производилась кристаллизация  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  слоев из оловянно-галлиевого и галлиевого расплавов. Использование двух расплавов необходимо, так как получение градиентных слоев с плавным изменением состава ( $x = 0.55-0.1$ ) без скачков слоевого сопротивления из одного ростового расплава невозможно [14–16]. При легировании твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  оловом концентрация растущего слоя сильно зависит от состава ( $X_{\text{AlAs}}$ ). Для составов  $x = 0.35-0.4$  наблюдается резкий провал по уровню легирования слоя. По этой причине образцы кристаллизовались из двух расплавов: 1) с высоким содержанием олова для получения требуемого уровня легирования  $n$ -типа, 2) без олова, чтобы избежать скачков слоевого сопротивления градиентного слоя [15,16].

Экспериментальные значения состава ( $x$ ) твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  определяли с помощью метода рамановской спектроскопии. Спектры измерялись в геометрии обратного рассеяния с торца. Возбуждение производилось лазером  $532 \text{ nm}$  через объектив с увеличением  $80\times$ . Диаметр пятна на поверхности образца составлял  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ . Сканирование осуществлялось с помощью микрометрической подвижки в направлении роста.

## 2. Теоретическая часть

В случае выращивания трехкомпонентного твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  из многокомпонентного растворителя ( $\text{Ga} + \text{Sn}$ ) с дополнительным компонентом, не входящим в состав твердой фазы, фазовое равновесие можно представить в виде



Изменения состава жидкой фазы в процессе принудительного охлаждения описывается дифференциальными уравнениями при помощи приближения Пфанна. В этом приближении линейные размеры растущего слоя многократно превосходят его толщину, диффузия в твердой фазе отсутствует, затвердевшие слои более не перемешиваются, скорость диффузии в жидкой фазе многократно превышает скорость роста слоя (полное перемешивание) и степень пересыщения жидкой фазы, обеспечивающая эпитаксиальный рост, настолько мала, что концентрации компонентов в растущих слоях твердой фазы определяются равновесной диаграммой состояния [17]:

$$dX_{\text{Al}}^L / (X_{\text{Al}}^S - X_{\text{Al}}^L) = dX_{\text{As}}^L / X_{\text{As}}^S - X_{\text{As}}^L.$$

Используя уравнение Пфанна, можно получить следующее дифференциальное уравнение с начальным условием  $X_{\text{Al}}^L = X_{\text{Al}0}^L$  при  $T = T_0$ :

$$dX_{\text{Al}}^L / dT = dX_{\text{As}}^L / dT [(0.5x_{\text{AlAs}} - X_{\text{Al}}^L) / (0.5 - X_{\text{As}}^L)], \quad (1)$$

где  $x_{\text{AlAs}}$ ,  $X_{\text{As}}^L$  и  $dX_{\text{As}}^L / dT$  находятся из кривых ликвидуса и солидуса (рис. 1).

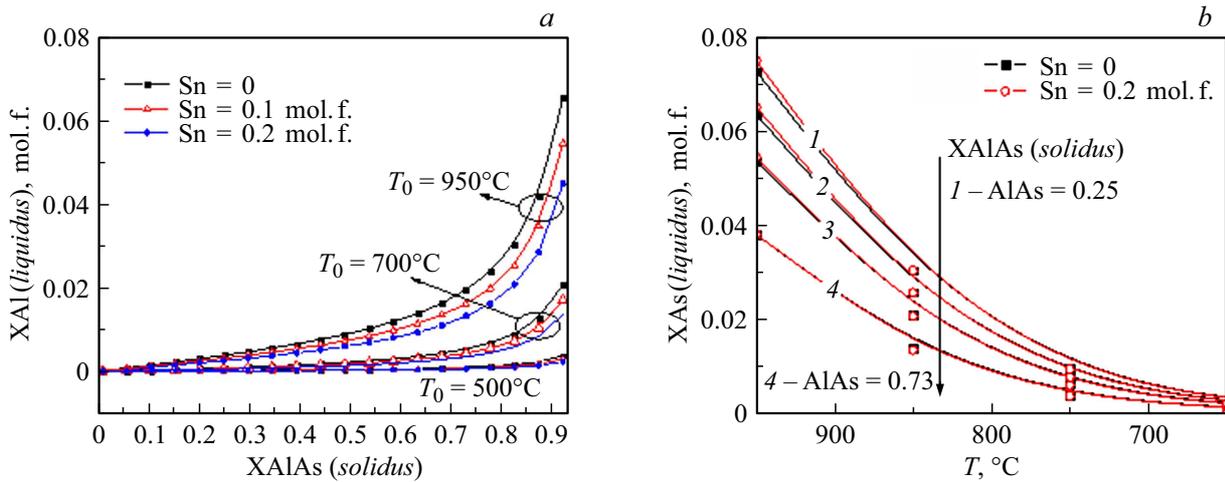
Теоретические изотермы ликвидуса и солидуса определялись на основе модели квазирегулярных растворов для  $T = 950-500^\circ\text{C}$  по уравнениям, приведенным в работах [13,14]. Так как требуемое для легирования количество олова было достаточно велико и составляло до  $0.2 \text{ mol.f.}$  в растворе–расплаве, происходило заметное смещение фазовых равновесий (относительно системы Al–Ga–As). Добавление легирующего компонента Sn не приводит к изменению твердой фазы, и при моделировании изотерм меняются только коэффициенты активности  $\gamma_i$  компонентов в жидкой фазе. Как видно из рис. 1, введение олова в концентрации  $0.1$  и  $0.2 \text{ mol.f.}$  значительно снижает равновесную концентрацию алюминия в жидкой фазе, особенно при высоких температурах ( $950-700^\circ\text{C}$ ).

Если рассмотреть случай, где выращивание слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  происходит из трехкомпонентного расплава при условии  $X_{\text{Ga}}^L \approx 1$ , то можно воспользоваться упрощенными формулами для изотермы ликвидуса:

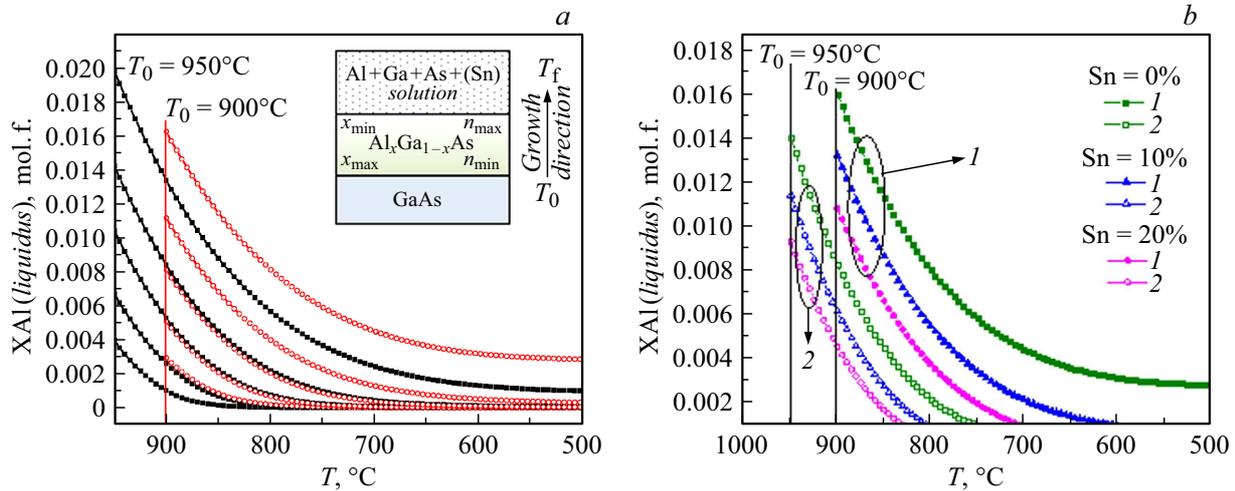
$$X_{\text{As}}^L = K(T)C(T) / (C(T) + X_{\text{Al}}^L),$$

$$K(T) = k_1 \exp(k_2/T), \quad (2)$$

$$C(T) = c_1 \exp(c_2/T). \quad (3)$$



**Рис. 1.** Расчетные кривые ликвидуса и солидуса: *a* — зависимость содержания алюминия в жидкой фазе от состава твердого раствора для разных температур и содержания олова в растворе–расплаве; *b* — зависимость содержания мышьяка в жидкой фазе от температуры для разного содержания олова в растворе–расплаве и разного состава твердого раствора.



**Рис. 2.** Изменение концентрации алюминия в жидкой фазе в процессе выращивания градиентных слоев AlGaAs: *a* — из чистого галлия при различных условиях начала эпитаксии (температура  $T_0$ , состав жидкой фазы  $X_0^L(\text{Al})$ ); *b* — при различном содержании олова (Sn) в ростовом расплаве галлия, где 1 —  $X\text{AlAs} = 0.73$  и  $T_0 = 900^\circ\text{C}$ ; 2 —  $X\text{AlAs} = 0.63$  и  $T_0 = 950^\circ\text{C}$ .

Здесь  $k_1, k_2, c_1, c_2$  — параметры упрощенной модели, являющиеся комбинациями значительно большего числа модельных параметров более общей модели квазирегулярных растворов.

Тогда дифференциальное уравнение (1) принимает вид

$$\frac{dX_{\text{Al}}^L}{dT} = \frac{(x\text{AlAs} - 2X_{\text{Al}}^L)[dK/dTC^2 + dK/dTCX_{\text{Al}}^L + dC/dTKX]}{(C + X_{\text{Al}}^L - 2KC)(C + X_{\text{Al}}^L) + KC(x\text{AlAs} - 2X_{\text{Al}}^L)} \quad (4)$$

Для получения расчетных кривых градиента состава по толщине ростового слоя необходимо определить толщину слоя в каждый момент эпитаксиального процесса. Для случая, когда выращивание эпитаксиально-

го слоя происходит при достаточно низких скоростях охлаждения из ограниченного по толщине ростового расплава (т. е. на границе роста эпитаксиального слоя не происходит обеднения раствора–расплава), можно воспользоваться упрощенной формулой определения толщины эпитаксиального слоя без учета коэффициентов диффузии компонентов. Если в каждый момент процесса на границе роста сохраняется равновесное состояние, то толщина слоя определяется из условия, что число атомов в твердом теле равно числу атомов покинувших расплав [18]:

$$d_{\text{max}} = \rho_1 Msh / (\rho s A_1) [X(T_0)/N(T_0) - X(T)/N(T)],$$

где  $\rho s$  и  $Ms$  — плотность и молекулярный вес твердого слоя;  $\rho_1$  и  $A_1$  — плотность и атомный вес растворителя,  $h$  — высота ростового раствора–расплава.

### 3. Результаты и обсуждение

Исследование изменения концентрации алюминия в ходе единого технологического процесса было проведено на основе дифференциального уравнения (4) с учетом уравнений (2) и (3) и теоретических изотерм ликвидуса для случая, когда для оценки содержания галлия в расплаве можно принять  $X_{\text{Ga}}^L \approx 1$ . Для решения уравнения использовался метод Рунга–Кутты четвертого порядка, параметры упрощенной модели для системы Al–Ga–As (при Sn = 0) взяты из работ [8,9]:  $k_1 = 3600$ ;  $k_2 = -12930$ ;  $c_1 = 2.614$ ;  $c_2 = -6800$ . Для случаев, когда содержание галлия в расплаве составляло 0.9 mol.f. и меньше, расчет изменения концентрации алюминия в жидкой фазе при выращивании градиентных эпитаксиальных слоев в диапазоне температур от 950 до 500°C проводился на основе дифференциального уравнения (1).

Как видно из рис. 2, при низкой начальной концентрации алюминия в жидкой фазе — менее 0.01 mol.f. — происходит истощение алюминия уже при температурах 800–850°C, что приводит к росту неоднородных эпитаксиальных структур, содержащих на поверхности слой с экстремально низким содержанием алюминия.

Для случаев, когда в раствор–расплав галлия добавляли олово, наблюдалось заметное снижение равновесной концентрации алюминия в жидкой фазе (рис. 2, *b*) и соответственно увеличение коэффициента распределения алюминия. Как видно из рис. 2, *b*, при длительной кристаллизации со снижением температуры скорость истощения компонентов в жидкой фазе происходит быстрее с увеличением доли олова в растворе–расплаве, что должно приводить к заметному снижению итоговой максимальной толщины эпитаксиального слоя. Тем не менее с учетом одновременно увеличивающегося коэффициента распределения алюминия на практике заметного изменения (уменьшения) толщины слоя при росте из расплавов, содержащих олово, не наблюдалось.

На основании проведенных расчетов были выращены градиентные слои AlGaAs толщиной до 85 μm (см. таблицу). В случае образца № 2 скорость охлаждения во второй части эпитаксии была увеличена в два раза, что было сделано для проверки влияния скорости охлаждения ростового расплава на итоговую толщину слоя. Для сравнения экспериментального профиля состава твердого раствора с расчетными значениями начальные параметры для моделирования ( $X_{\text{AlAs}}$ ,  $T_0$ ) выбирались согласованными с выращенными образцами. Расчет распределения проводился с учетом толщины ростового раствора–расплава и принимался равным 1 и 1.5 mm (рис. 3).

Полученные экспериментальные данные и результаты теоретического моделирования показывают достаточно хорошее согласование для образца № 1 по всей толщине вплоть до 80 μm. Однако в случае второго образца появляется сильное расхождение теоретических и экспериментальных данных. Толщина выращенного слоя

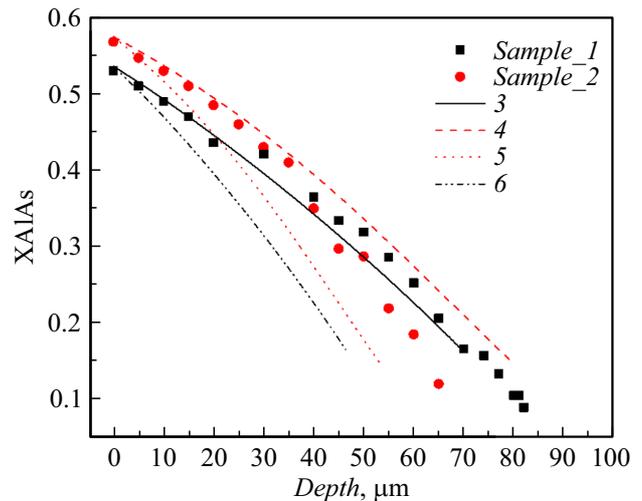
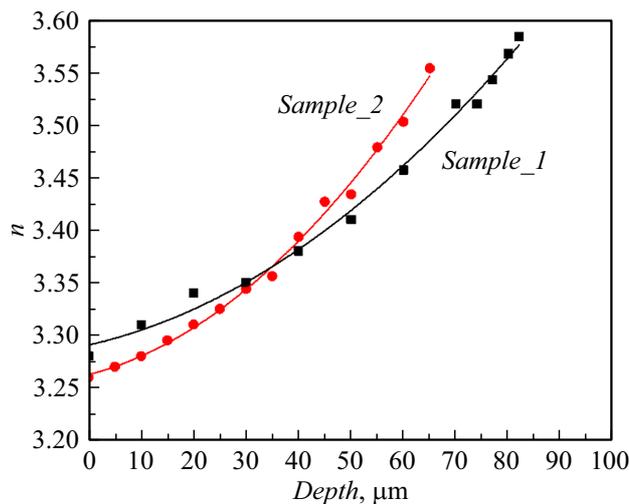


Рис. 3. Изменение состава твердого раствора по толщине: 1, 2 — экспериментальные точки; 3, 4 — расчетные кривые при выращивании из расплава высотой 1.5 mm; 5, 6 — расчетные кривые при выращивании из расплава высотой 1 mm.

оказалась заметно меньше прогнозируемой, всего 65 μm. Это можно объяснить увеличением скорости охлаждения выращиваемой структуры после начала роста из второго расплава, так как в расчетном моделировании не принимались во внимание скорости диффузии компонентов (Al и As) в галлиевом расплаве. По-видимому, при достижении скорости охлаждения  $V_{\text{cool}} \geq 1^\circ\text{C}/\text{min}$  при температурах эпитаксии 870°C и ниже толщина выросшего слоя ограничивается скоростью диффузии компонентов расплава, и результирующая толщина выросшего слоя оказывается ниже при большей скорости охлаждения. Теоретическая кривая 4 в данном случае описывает максимально возможную толщину слоя при заданных начальных параметрах.

Градиентные слои, разрабатываемые в настоящей работе, необходимы для создания фотоэлектрических преобразователей с торцевым вводом излучения ( $\lambda = 850 \text{ nm}$ ). Волноводный (градиентный) слой  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в таких приборах перенаправляет световые лучи в активную область фотоэлектрического преобразователя за счет изменения показателя преломления слоя от подложки к поверхности.

Был проведен расчет показателей преломления в зависимости от состава эпитаксиального слоя (рис. 4) для полученных в работе эпитаксиальных градиентных слоев [19]. Изменения показателя преломления в полученных образцах соответствуют экспоненциальному профилю (рис. 4). Согласно моделированию, проведенному в работе [2], именно экспоненциальный профиль распределения показателя преломления по толщине волноводного слоя обладал в области, близкой к фотоприемнику, максимумом облучения и наибольшей площадью  $p$ – $n$ -перехода для полного поглощения. Для



**Рис. 4.** Изменение показателя преломления по толщине эпитаксиального слоя, рассчитанного для длины волны падающего излучения  $\lambda = 850 \text{ nm}$ .

мощных лазерных преобразователей AlGaAs/GaAs такой профиль показателя преломления предпочтительнее.

## Заключение

В работе проведены моделирование и сравнительный анализ изменения содержания алюминия при кристаллизации градиентного слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в системе Al–Ga–As–Sn (для Sn от 0 до 20 mol.f.) в температурном диапазоне 950–500°C. На основании проведенных расчетов методом жидкофазной эпитаксии были выращены градиентные слои  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0.6 \geq x \geq 0.1$ ) толщиной до 85  $\mu\text{m}$  с изменением величины показателя преломления от 3.26 на границе с подложкой до 3.58 на поверхности твердого раствора. Плавный градиент показателя преломления, изменяющийся по экспоненте в гетероструктуре AlGaAs/GaAs, необходим для равномерного распределения излучения, падающего на торцевую грань фотопреобразователя, по всей площади  $p$ – $n$  перехода. Полученные результаты могут быть использованы для создания высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей с боковым вводом мощного лазерного излучения и инфракрасных светодиодов.

## Благодарности

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

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Perales, M. Yang, Ch. Wu, Ch. Hsu, W. Chao, K. Chen, T. Zahuranec. In: Proc. SPIE 9733, High-Power Diode Laser Technology and Applications XIV, 97330U, 97330U-1 (2016). DOI: 10.1117/12.2213886
- [2] В.П. Хвостиков, П.В. Покровский, О.А. Хвостикова, А.Н. Паньчак, В.М. Андреев. Письма в ЖТФ, **44** (17), 42 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.17.46569.17400 [V.P. Khvostikov, P.V. Pokrovskiy, O.A. Khvostikova, A.N. Panchak, V.M. Andreev. Tech. Phys. Lett., **44**, 776 (2018) DOI: 10.1134/S1063785018090079]
- [3] A. Panchak, V. Khvostikov, P. Pokrovskiy. Opt. Laser Technol., **136**, Paper N106735 (2021). DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106735
- [4] V.P. Khvostikov, A.N. Panchak, O.A. Khvostikova, P.V. Pokrovskiy. IEEE Electron Device Lett., **43**, 1717 (2022). DOI: 10.1109/LED.2022.3202987
- [5] B. Kashyap, A. Datta. IEEE Trans. Electron Devices, **64** (6), 2564 (2017). DOI: 10.1109/TED.2017.2692267
- [6] V. Zinovchuk, O. Malyutenko, V. Malyutenko, A. Podoltsev, A. Vilisov. J. Appl. Phys., **104**, Paper N033115 (2008). DOI: 10.1063/1.2968220
- [7] H. Kitabayashi, K. Ishihara, Y. Kawabata, H. Matsubara, K. Miyahara, T. Morishita, S. Tanaka. SEI Tech. Rev., **72**, 86 (2011). [https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download\\_documents/72-12.pdf](https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/72-12.pdf)
- [8] М.Р. Домбругов. Microsyst. Electron. Acoust., **24** (1), 6 (2019). DOI: 10.20535/2523-4455.2019.24.1.160164
- [9] В.А. Елюхин, С.Ю. Карпов, Е.Л. Портной, Д.Н. Третьяков. Письма в ЖТФ, **4** (11), 629 (1978).
- [10] X. Zhao, K.H. Montgomery, J.M. Woodall. J. Electron. Mater., **43** (11), 3999 (2014). DOI: 10.1007/s11664-014-3340-x
- [11] V. Khvostikov, O. Khvostikova, N. Potapovich, A. Vlasov, R. Sali. Heliyon, **9** (7). e18063 (2023). DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e18063
- [12] A. Saragan. *Physical and Chemical Vapor Deposition in Nanofabrication*. Ch. 3. (CRC Press, 2016), DOI: 10.1201/9781315370514
- [13] X. Кейси, М. Паниш. *Лазеры на гетероструктурах* (Мир, М., 1981) [H.C. Casey, M.B. Panish. *Heterostructure Lasers* (Academic Press, 1978), DOI: 10.1016/B978-0-12-163102-4.50009-9]
- [14] M.B. Panish. J. Appl. Phys., **44**, 2667 (1973). DOI: 10.1063/1.1662631
- [15] K. Kaneko, M. Ayabe, N. Watanabe. Inst. Phys. Conf. Ser., **33a**, 216 (1977).
- [16] M.C. Wu, Y.K. Su. J. Crystal Growth, **96**, 52 (1989). DOI: 10.1016/0022-0248(89)90275-3
- [17] W.G. Pfann. *Zone Melting* (Wiley, 1958). DOI: 10.1107/S0365110X5900130X
- [18] E. Kuphal. Appl. Phys., **A52**, 380 (1991). DOI: 10.1007/BF00323650
- [19] S. Adachi. *III-V Ternary and Quaternary Compounds. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Springer, 2017), p. 725–741. DOI: 10.1007/978-3-319-489339\_30