07

Выращивание твердого раствора GaInAsSbBi на подложке GaSb(100), разориентированной на 6° к плоскости (111)A

© А.С. Пащенко[1,2], Д.А. Никулин[1,2], Э.Е. Блохин[1]

[1] Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия
[2] Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

E-mail: semicondlab@ssc-ras.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Приведены результаты выращивания твердых растворов GaInAsSbBi методом импульсного лазерного напыления на подложке GaSb(100), разориентированной на 6° к плоскости (111)A. Результаты структурного анализа методами рентгеновской дифракции, просвечивающей, электронной и атомно-силовой микроскопии показывают, что основным механизмом роста является рост по Фольмеру–Веберу. Пленки имеют поликристаллическую структуру. В объеме пленки присутствуют дефекты упаковки, двойники и дислокации. Методом энергодисперсионного микроанализа состав пленок определяется как $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.87}Sb_{0.1}Bi_{0.03}$.

Ключевые слова: соединения III–V, GaSb, антимонид галлия, твердые растворы.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62427.7979k-25

Для выращивания полупроводниковых тонких пленок все большую популярность приобретает метод импульсного лазерного напыления (pulsed laser deposition) [1–6]. Основными преимуществами импульсного лазерного напыления (ИЛН) перед другими методами физического осаждения является возможность контроля стехиометрии пленок [7,8], снижение температуры подложки для выращивания тонких пленок III–V [9], дискретное поступление потока вещества от мишени к подложке в промежутках времени между лазерными импульсами. На сегодняшний момент главным недостатком метода является присутствие капель на ростовой поверхности. К моменту написания публикации было известно о двух случаях выращивания GaInAsSbBi на подложке GaSb в 2022 году: молекулярно-лучевая эпитаксия [10] и ИЛН [11]. В данном исследовании будут представлены обобщенные результаты по выращиванию твердого раствора GaInAsSbBi на разориентированной подложке GaSb методом ИЛН. Актуальность выращивания полупроводниковых пленок на подложках GaSb обусловлена тем, что они имеют параметр решетки, близкий к другим соединениям групп III–V, а узкая запрещенная зона позволяет создавать на них гетероструктуры в среднем инфракрасном диапазоне. В выращивании твердотельных гетероструктур разориентированные подложки используются для улучшения структурного качества эпитаксиальных слоев [12,13]. Актуальность введения Bi в твердые растворы групп III–V обусловлена тем, что в 2007 году был открыт эффект антипересечения валентной зоны при добавлении металлоидов в GaAs [14], а затем в 2013 году была теоретически предсказана возможность преодоления нескольких фундаментальных недостатков светоизлучающих устройств ближнего и среднего инфракрасного диапазона, обусловленных ожерекомбинацией и спин-орбитальным расщеплением в валентной зоне [15]. В этом же исследовании было показано, что соединения с Bi и Sb имеют наибольшую энергию спин-орбитального расщепления, которая смещает профиль валентной зоны внутрь запрещенной зоны, уменьшая ее. Из-за большого физического размера атома висмута, его соединения получили применение в новом классе сильно рассогласованных полупроводниковых сплавов (highly mismatched semiconductor alloys) [16]. Указанные выше факты показывают высокую практическую актуальность разработки такого класса полупроводниковых материалов. В этой связи целью работы являлось выращивание твердого раствора GaInAsSbBi на разориентированной подложке GaSb методом ИЛН и исследование его морфологии и структурных свойств.

Образцы были выращены методом ИЛН [11]. В качестве подложки использовались пластины GaSb(Te)(100), разориентированные на 6° к плоскости (111)A (GaSb (100) 6° (111)A). В работе [11] мы уже получали поликристаллические пленки GaInAsSbBi, поэтому в данном эксперименте мы решили снизить температуру роста до 300 °C с целью изменить поверхностную диффузию ростовых элементов. На основании полученных в [11] результатов распыление осуществляли из мишени с $x_{Bi} = 10$ at.%. Остальные ростовые параметры (давление, лазерный флюенс, время осаждения) не отличались от указанных в [11]. Исследование структурных свойств и морфологии проводилось методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей элек-

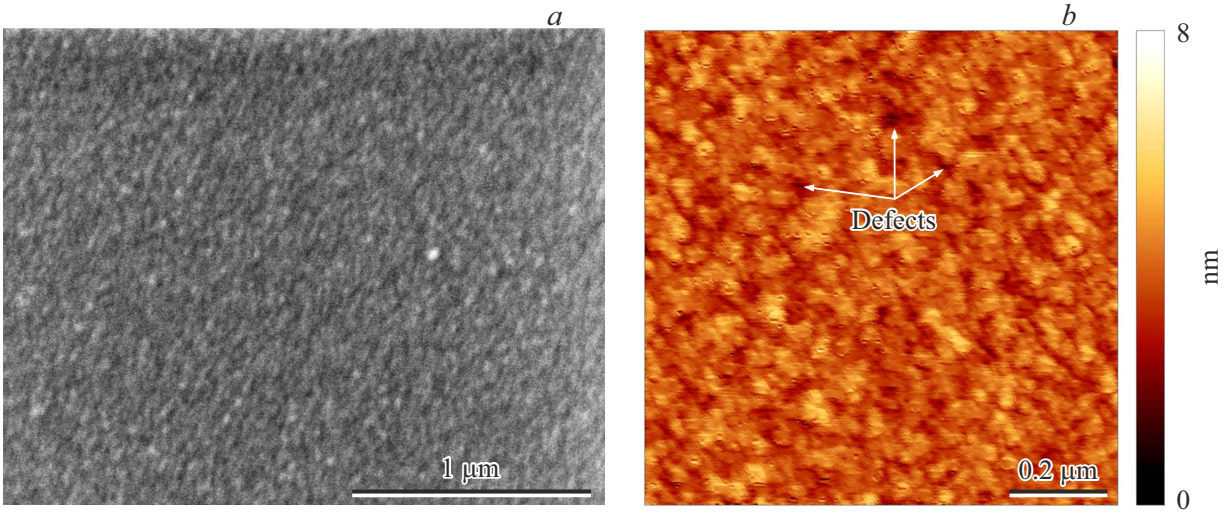


Рис. 1. Морфология поверхности пленки GaInAsSbBi на подложке GaSb(100), разориентированной на 6° к плоскости (111)A: *a*) — СЭМ-изображение; *b*) — 2D-АСМ-изображение, $1\times1\,\mu m^2$.

тронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также рентгеновской дифракции (РД). Элементный анализ выполнялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Результаты исследования морфологии поверхности методами СЭМ и АСМ приведены на рис. 1. На изображениях видна характерная для выращенных пленок шероховатость поверхности и наличие редких капель на ней, которые пока еще присущи методу ИЛН и обусловлены несколькими факторами: наличием у висмута сильного поверхностно-активного эффекта [17], сегрегацией In, сложными процессами поверхностной диффузии, а также низкой температурой плавления Ga.

По результатам сканирования поверхности (рис. 1) можно заключить, что рост пленки GaInAsSbBi происходил по механизму Фольмера–Вебера, т. е. по механизму островкового роста. На АСМ-изображении (рис. 1, *b*) на поверхности пленки можно наблюдать выход дефектов упаковки. Элементный анализ методом энергодисперсионного микроанализа показал, что все элементы мишени (Ga, In, As, Sb, Bi) присутствуют в пленке. Состав пленок определяется как $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.87}Sb_{0.1}Bi_{0.03}$. В работе [11] мы сообщали о достижении концентрации 6 at.% Bi в пленке GaInAsSbBi, однако повторить этот результат в последующих экспериментах нам не удалось при неизменной ростовой конфигурации оборудования.

Исследования кристаллической структуры пленок GaInAsSbBi методами РД и ПЭМ представлены на рис. 2 и 3, соответственно.

На рис. 2 показан характерный спектр РД пленок GaInAsSbBi, выращенных на подложке GaSb(100), разориентированной на 6° к плоскости (111)A. Форма спектров РД соответствует поликристаллической структуре материала. Об этом свидетельствуют большие полуширины пиков и высокий базовый фон. Полученный спектр

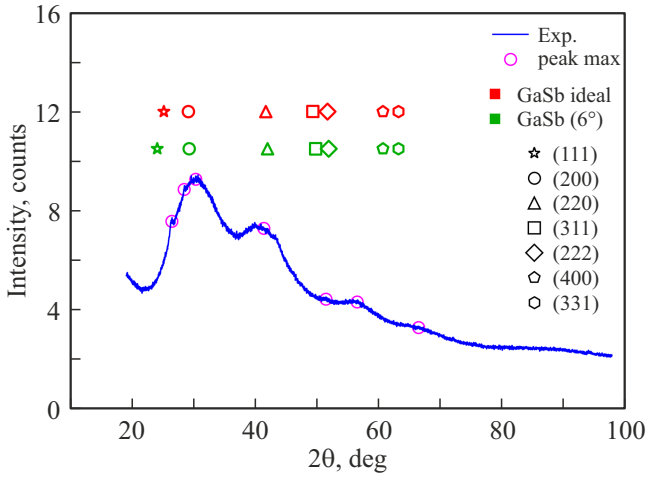


Рис. 2. Дифрактограмма гетероструктуры GaInAsSbBi/GaSb(100) 6° (111)A.

РД является интегральным и обусловлен как присутствием пиков подложки GaSb, так и вероятным присутствием фазовых включений. Для индицирования пиков РД на рис. 2 символами показаны положения разрешенных правилом отбора кристаллографических плоскостей для подложки GaSb(100) [18] и подложки GaSb(100), разориентированной на 6° к плоскости (111)A. Идеальная решетка соединений III–V является гранецентрированной кубической решеткой, поэтому разрешенными считались плоскости со всеми четными или всеми нечетными индексами Миллера. Положение основных пиков отражения от пленки смещено относительно пиков для обоих типов GaSb, что указывает на различие составов пленки и подложки и их параметров решетки. Путем сопоставления угловых положений пиков РД (рис. 2)

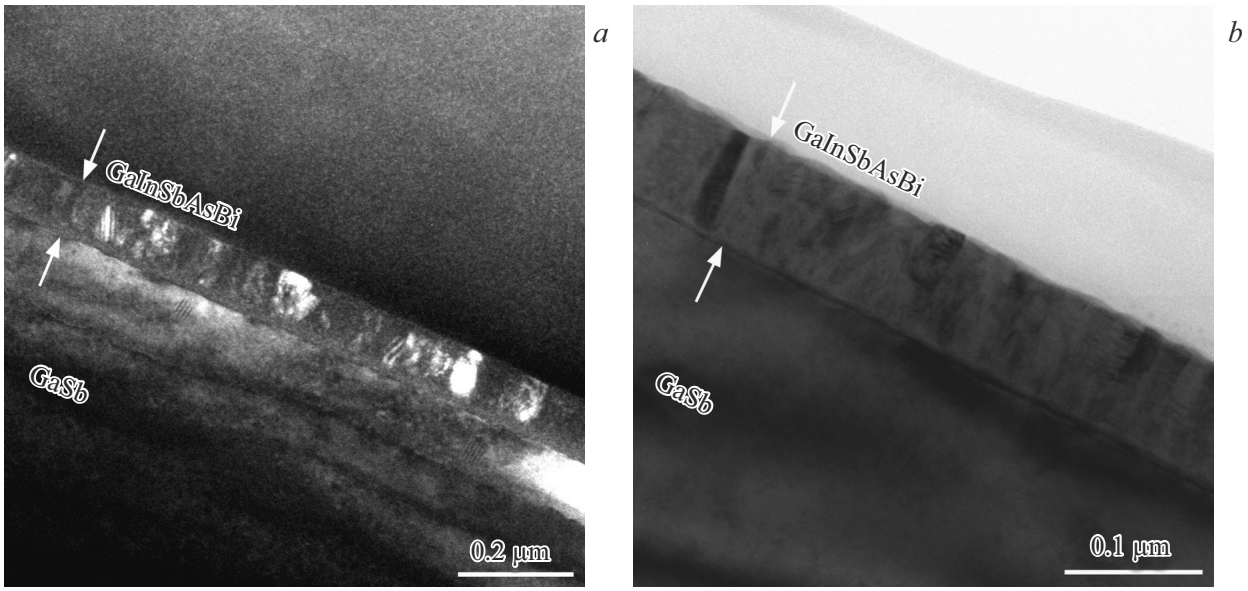


Рис. 3. ПЭМ-изображения гетероструктуры GaInAsSbBi/GaSb(100) 6° (111)A: *a* — темнопольное; *b* — светлопольное.

гетероструктуры GaInAsSbBi/GaSb с идеальным объемным GaSb можно заключить, что основная фаза пленки GaInAsSbBi соответствует группе симметрии $F\bar{4}3m$. На основе анализа карточек базы данных ICCD PDF [18] было установлено, что наиболее интенсивные и широкие пики на кривой РД с максимумами $2\theta = 30.34361$, 41.35565, 56.50828 образованы фазами InGaAs, InSbBi, InAsSb, GaAsBi, GaSbBi, GaAsSb с кристаллографическими плоскостями (111), (220), (311).

Для более детального структурного анализа гетероструктуры GaInAsSbBi/GaSb были исследованы методом ПЭМ (рис. 3).

На ПЭМ-изображениях (рис. 3, *a, b*) видны фазовые включения и структурные дефекты (дефекты упаковки, двойники, дислокации) в объеме пленки GaInAsSbBi. Границы зерен перпендикулярны плоскости гетерограницы. Размер зерен сравним с толщиной пленки. Характерная толщина пленок достигает ~ 80 nm и сравнима с приведенной в работе [11]. На поверхности пленки видна текстура, которая подтверждается результатами АСМ (рис. 1, *b*). На основе результатов ПЭМ, РД и АСМ можно заключить, что рост пленки $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.87}Sb_{0.1}Bi_{0.03}$ на рассогласованной подложке GaSb(100) 6° (111)A происходит по механизму Фольмера–Вебера.

Таким образом, методом ИЛН выращены тонкие пленки $Ga_{0.75}In_{0.25}As_{0.87}Sb_{0.1}Bi_{0.03}$ на рассогласованной подложке GaSb(100) 6° (111)A. Показано, что пленки обладают поликристаллической структурой и содержат фазовые включения. Рост происходит по механизму Фольмера–Вебера. Снижение температуры роста на разориентированных подложках GaSb(100) 6° (111)A приводит к улучшению морфологии поверхности, однако не позволяет полностью избавиться от поликристалличности пленок GaInAsSbBi при неизменной технологической оснастке, описанной в работе [11]. Полученные выше результаты показывают, что усиление контроля роста в методе ИЛН позволит улучшить кристаллические свойства твердых растворов GaInAsSbBi на разориентированных подложках GaSb и реализовать эпитаксиальное выращивание сильно рассогласованных полупроводниковых сплавов на основе соединений III–V, легированных висмутом.

Благодарности

Авторы выражают благодарность О.В. Девицкому (ФИЦ ЮНЦ РАН, СКФУ) за помощь в выращивании образцов. Атомно-силовая микроскопия выполнена на оборудовании центра коллективного пользования ЮНЦ РАН. Исследования методами рентгеновской дифракции и просвечивающей и электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования федерального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Южного научного центра Российской академии наук № 125011200148-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, L.S. Lunin, I.V. Kasyanov, D.A. Nikulin, O.S. Pashchenko. Thin Solid Films **743**, 139064 (2022). DOI: 10.1016/j.tsf.2021.139064

[2] N.A. Shepelin, Z.P. Tehrani, N. Ohannessian, C.W. Schneider, D. Pergolesi, T. Lippert. Chem. Soc. Rev. **52**, 2294 (2023). DOI: 10.1039/d2cs00938b

[3] T.K.O. Vu, M.T. Tran, E.K. Kim. J. Alloys Compd. **924**, 166531 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166531

[4] V.A.S. Kandadai, V. Gadhamshetty, B.K. Jasthi. Surf. Coat. Technol. **447**, 128805 (2022). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128805

[5] C.K. Jindal, A. Pandey, M. Tomar, P.K. Jha. Appl. Surf. Sci. **595**, 153505 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153505

[6] A.S. Pashchenko, O.V. Devitsky, M.L. Lunina, E.M. Danilina, O.S. Pashchenko, B. Ber, V.I. Sakharov. Vacuum **227**, 113372 (2024). DOI: 10.1016/j.vacuum.2024.113372

[7] W.C. McGinnis, A. Hening. Thin Solid Films **764**, 139603 (2023). DOI: 10.1016/j.tsf.2022.139603

[8] D.T. Yimam, H. Zhang, J. Momand, B.J. Kooi. Mater. Sci. Semicond. Process. **133**, 105965 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105965

[9] T.N. Van, E. Laborde, C. Champeaux, F. Dumas-Bouchiat, D.T. Quang, T.N. Vu, C.N. Xuan, D.T.H. Giang, T.P. Van. Appl. Surf. Sci. **619**, 156756 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156756

[10] R.A. Carrasco, C.P. Morath, J.V. Logan, K.B. Woller, P.C. Grant, H. Orozco, M.S. Milosavljevic, S.R. Johnson, G. Balakrishnan, P.T. Webster. Appl. Phys. Lett. **120**, 031102 (2022). DOI: 10.1063/5.0078809

[11] А.С. Пащенко, О.В. Девицкий, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, О.С. Пащенко. ПЖТФ **48**, *5*, 52 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.05.53481.19164

[12] Е.А. Емельянов, А.В. Васев, Б.Р. Семягин, М.Ю. Есин, И.Д. Лошкарев, А.П. Василенко, М.А. Путято, М.О. Петрушков, В.В. Преображенский. ФТП **53**, *4*, 512 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619040092

[13] A.E. Marichev, R.V. Levin, G.S. Gagis, A.B. Gordeeva. J. Phys. Conf. Ser. **741**, 012039 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/01203

[14] K. Alberi, J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, O.D. Dubon, S.P. Watkins, C.X. Wang, X. Liu, Y.-J. Cho, J. Furdyna. Phys. Rev. B, **75**, 045203 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.045203

[15] C.A. Broderick, M. Usman, E.P. O'Reilly. Theory of the Electronic Structure of Dilute Bismide Alloys: Tight-Binding and $k \cdot p$ models. In: Bismuth-Containing Compounds / Eds. H. Li, Z. Wang. Springer Series in Materials Science **186**. Springer, N.Y. (2013). DOI: 10.1007/978-1-4614-8121-8_3

[16] W. Walukiewicz, J.M.O. Zide. J. Appl. Phys. **127**, 010401 (2020). DOI: 10.1063/1.5142248

[17] B.N. Zvonkov, I.A. Karpovich, N.V. Baidus, D.O. Filatov, S.V. Morozov, Yu.Yu. Gushina. Nanotechnology **11**, 221 (2000). DOI: 10.1088/0957-4484/11/4/306

[18] S.N. Kabekkodu, A. Dosen, T.N. Blanton. Powder Diffr. **39**, *2*, 47 (2024). DOI: 10.1017/S0885715624000150 (файл базы данных PDF# 00-007-0215.

Редактор Е.Ю. Флегонтова