

Влияние висмута на свойства упругонапряженных гетероструктур AlGaInAsP<Bi>/InP

© М.Л. Лунина¹, Л.С. Лунин^{1,2,¶}, Д.Л. Алфимова¹, А.С. Пащенко¹, Э.М. Данилина¹, В.В. Нефедов²

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, 346400 Новочеркасск, Россия

¶ E-mail: lunin_ls@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 7 марта 2019 г.

Принята к публикации 11 марта 2019 г.

Обсуждаются результаты выращивания упругонапряженных тонких эпитаксиальных слоев AlGaInAsP<Bi> на подложках фосфида индия из жидкой фазы в поле температурного градиента. Исследовано влияние висмута на структурное совершенство, люминесцентные свойства и внешний квантовый выход гетероструктур AlGaInAsP<Bi>/InP.

Ключевые слова: гетероструктуры, градиент температуры, толщина жидкой зоны, период решетки, коэффициент термического расширения, кривая дифракционного отражения, упругие напряжения, дислокации, внешний квантовый выход.

DOI: 10.21883/FTP.2019.08.48003.9082

1. Введение

Висмутсодержащие многокомпонентные твердые растворы (МРТ) на основе соединений $A^{III}B^V$ представляют интерес в качестве материалов для оптоэлектронных устройств, работающих в видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах спектра [1–3]. Использование пятикомпонентных твердых растворов (ПТР) соединений $A^{III}B^V$ позволяет независимо регулировать период кристаллической решетки, ширину запрещенной зоны и коэффициент термического расширения (КТР). Это дает возможность получать на основе бинарных соединений и ПТР изопараметрические гетероструктуры [4]. Использование в гетероструктурах изовалентных компонентов, активно влияющих на зонную структуру эпитаксиальных слоев (таких, как азот и висмут), открывает широкие возможности в управлении их составом [5]. С другой стороны, висмут как растворитель при жидкофазной эпитаксии ПТР позволяет варьировать исходным фазовым пространством с целью управления составом и придания твердым растворам особых свойств и контролировать спектр поглощения [6]. Кроме того, висмутсодержащие многокомпонентные гетероструктуры на основе фосфида индия прежде всего интересны для создания фотоприемных устройств, работающих в спектральном диапазоне 0.3–4.0 мкм [7].

Цель настоящей работы — выращивание упругонапряженных тонкопленочных гетероструктур AlGaInAsP<Bi>/InP и исследование влияния висмута на их свойства.

2. Экспериментальная часть

Выращивание тонкопленочных гетероструктур AlGaInAsP<Bi>/InP проводили методом зонной пере-

кристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) в закрытой системе в потоке водорода, очищенного в процессе диффузии через палладий [8].

В качестве подложечного материала использовались монокристаллические пластины фосфида индия с ориентацией по плоскостям (100) и (111) В с концентрацией $5 \cdot 10^{16} \leq n \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Пластины, предварительно отшлифованные и полированные до 14–20 класса чистоты, подвергались химическому травлению $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ при температуре 343 К в течение 90 с.

Толщина подложек после обработки составляла 350–400 мкм. Далее пластины InP промывали в дистиллированной воде и обрабатывали в парах толуола для удаления остатков органических веществ.

В качестве жидкой зоны использовали раствор-расплав чистых Al, Ga, In, As, P, Bi толщиной 10–200 мкм. В качестве перекристаллизуемого источника использовались пластины InP для варизонных гетероструктур или поликристалл AlGaAs для гетероструктур постоянного состава. Методика получения таких композиций описана нами ранее [9,10]. Полученные „сэндвичи“ [(InP)–(жидкая зона Al–Ga–In–As–P–Bi)–(InP или поликристалл AlGaAs)] подвергали перекристаллизации в поле температурного градиента. Печь позволяла изменять температуру от комнатной до 1223 К и градиент температуры в пределах $10 \leq G \leq 100 \text{ К/см}$. Камеру вначале откачивали до 10^{-3} Па , а затем наполняли водородом до 0.5 Па. Процесс ЗПГТ проводили в потоке водорода.

Методом масс-спектропии вторичных нейтральных частиц [11] были получены концентрационные профили эпитаксиальных пленок AlGaInAsP<Bi>, выращенных на подложках InP. Масс-спектры получали при травлении

поверхности гетероструктур со стороны эпитаксиального слоя ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 50 мкА/см². Вторичные частицы регистрировали квадрупольным масс-спектрометром Micromass PC100 в режиме многоканального ионного мониторинга, отображающего динамику измерения 16 выбранных элементов или соединений. В этом режиме имеется возможность исключения фона, что облегчает анализ элементов, образующихся в вакуумной камере при давлении аргона $6.5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Измерения фотолюминесценции проводили при температуре 300 К и в жидком азоте при 77 К в криостате с кварцевыми окнами. В качестве источника возбуждающего оптического излучения использовался инжекционный лазер с длиной волны 402 нм и мощностью излучения 8.5 мВт, фотодетектором служил ФПУ-ФЭУ с рабочим спектральным диапазоном длин волн от 0.185 до 0.9 мкм. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось со стороны эпитаксиальных слоев. Определение градиента ширины запрещенной зоны по толщине слоя $\Delta E/\Delta h$ выполнялось методом измерения краевой фотолюминесценции по косому шлифу.

Исследование упругих напряжений σ в гетероструктурах AlGaInAsP(Bi)/InP проводилось на основе стандартного поляризационно-оптического метода. Использовался инфракрасный микроскоп МИК-11 с электронно-оптическим преобразователем ЭОП-4 в поляризованном свете.

Определение диффузионной длины неосновных носителей заряда в выращенных экспериментальных образцах осуществлялось классическим методом измерения фотоэдс с использованием светового зонда в импульсном режиме.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты анализа концентрационных профилей тонких пленок AlGaInAsP(Bi), полученных без подпитки, показали, что на поверхности гетероструктур AlGaInAsP(Bi)/InP присутствуют все компоненты (рис. 1, *a*). До глубины 500 нм наблюдается убывание концентрации алюминия, фосфора и висмута по всему объему. Концентрации остальных компонентов In, Ga и As постепенно увеличиваются. Следовательно, без подпитки из твердой фазы получают варизонные гетероструктуры. В случае с подпиткой из поликристаллического источника AlGaAs слои однородны по составу, за исключением переходной области (рис. 1, *b*) вблизи старта зоны. В дальнейшем состав эпитаксиальной пленки повторяет состав источника. Переходную область можно свести на нет подбором начальной добавки компонента в жидкую фазу.

В гетероструктурах на основе твердых растворов AlGaInAsP, в которых параметры решеток сопрягающихся материалов при температуре эпитаксии совпадают,

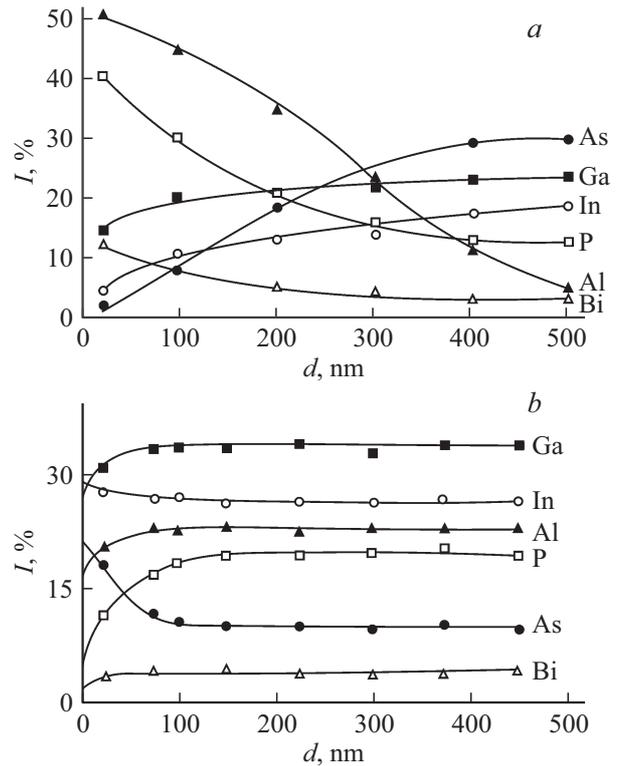


Рис. 1. Профили распределения элементов по глубине гетероструктуры AlGaInAsP(Bi)/InP: *a* — без подпитки из твердой фазы, *b* — с подпиткой из твердой фазы AlGaAs.

основным источником дефектности гетерограниц являются термические напряжения, обусловленные различием КТР. Термические напряжения снимаются введением висмута. На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость термических напряжений от содержания висмута в пленках AlGaInAsP(Bi). Видно, что с ростом концентрации висмута в твердом растворе термические напряжения уменьшаются и начиная с $x = 0.3$ становятся ничтожно малы. Следовательно, в AlGaInAsP(Bi) из-за совмещения периодов решетки (a) и КТР (α) можно получать гетероструктуры, в которых отсутствуют дислокации и напряжения. Однако в таких случаях важную роль играет качество подложечного материала, так как основной вклад в дефектообразование в гетероструктурах AlGaInAsP(Bi)/InP будет вносить наследование дефектов из подложки. Следовательно, прорастание дислокаций из подложки InP в наращиваемый слой играет значительную роль. К числу поверхностных дефектов подложки InP относятся дислокации и микронеровности поверхности слоя, а также загрязнения и локальные окисления, возникающие при механической и химической обработке пластин [12]. Поэтому при выращивании AlGaInAsP(Bi)/InP требования к качеству подложечного материала значительно возрастают.

Для варизонных гетероструктур напряжения, возникающие при наличии градиента состава твердого раствора, могут быть обусловлены градиентом периода решетки

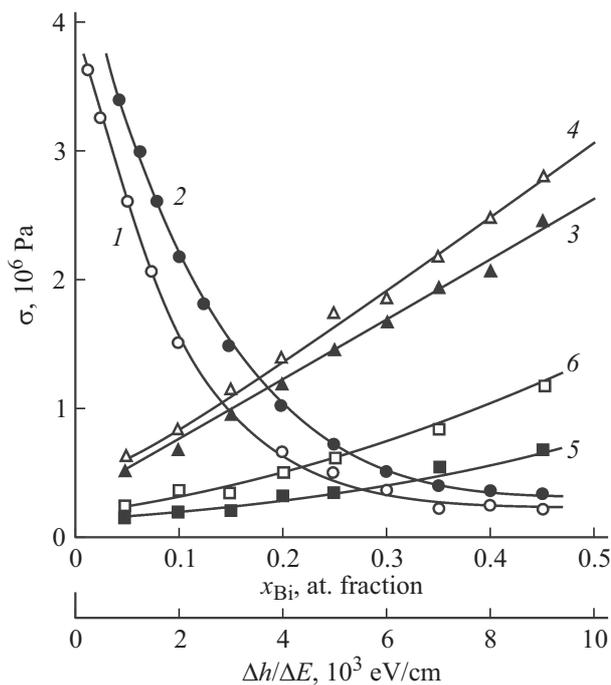


Рис. 2. Зависимость величины упругих напряжений от концентрации Bi (1 — подложка InP, 2 — эпитаксиальный слой AlGaInAsP(Bi)), от градиента запрещенной зоны $\Delta E/\Delta h$ в гетероструктурах: AlGaInAsP/InP (3 — подложка, 4 — эпитаксиальный слой), AlGaInAsP(Bi)/InP (5 — подложка, 6 — эпитаксиальный слой).

(как по толщине, так и по поверхности слоя) и термическими напряжениями. Вклад этой причины дефектности становится заметным лишь при наличии резких градиентов состава ($\Delta C/\Delta x$). Связь величин $\sigma_{\Delta C}$ и $\Delta C/\Delta x$ может быть представлена следующим выражением [13]:

$$\sigma_{\Delta C} = (\beta \cdot E / (1 - \gamma) \Delta C / \Delta x),$$

где β — коэффициент, учитывающий изменение значений a и α в пределах изменения состава в слое; E — модуль упругости; γ — коэффициент Пуассона.

Для варизонных гетероструктур AlGaInAsP(Bi)/InP изменяются по толщине слоя все компоненты (рис. 1, a) и поэтому построена зависимость σ от градиента ширины запрещенной зоны (рис. 2, кривые 5, 6).

Для сравнения на рис. 2 (кривые 3, 4) приведена аналогичная зависимость σ от $\Delta E/\Delta h$ для AlGaInAsP/InP. Как и следовало ожидать, для твердых растворов AlGaInAsP (кривая 4) возникают напряжения несоответствия и термические напряжения, которые значительно больше, чем для эпитаксиальных слоев AlGaInAsP(Bi) (кривая 6). Следует отметить, что характер зависимости $\sigma(\Delta E/\Delta h)$ для подложек (кривые 3, 5) и слоев (кривые 4, 6) сходен. Для AlGaInAsP(Bi)/InP наблюдается слабый рост σ с увеличением $\Delta E/\Delta h$ при небольших концентрациях Al и P. По мере увеличения концентрации Al и P в твердом растворе возрастает ширина запрещенной зоны и, как и следовало ожидать,

увеличиваются напряжения в гетероструктурах, но не превышают $\sim 2 \cdot 10^6$ Па. Это связано с тем, что атомы висмута в расплаве, объединяясь в комплексы с большой длиной квазихимической связи, выполняют функцию молекулярного сита, т.е. упорядочивают перемещение атомов кристаллизующегося твердого раствора в направлении границы. На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции гетероструктур AlGaInAsP(Bi)/InP (77 К) при различных концентрациях висмута. Монотонное смещение энергетического пика в длинноволновую область с ростом содержания висмута в эпитаксиальных слоях AlGaInAsP(Bi)/InP обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны. Кроме того с увеличением концентрации висмута в слоях AlGaInAsP(Bi)/InP исчезают низкоэнергетические пики, связанные с появлением комплексов ($V_{In}InP$). Такое перераспределение интенсивности люминесценции, по-видимому, связано как с уменьшением концентрации комплексов ($V_{In}InP$), так и с эффектом „очистки“ висмутом [5]. Следует отметить, что ширина спектра фотолюминесценции уменьшается, а интенсивность пика увеличивается с ростом концентрации висмута. Это свидетельствует о повышении структурного совершенства гетероструктур AlGaInAsP(Bi)/InP.

По данным измерений, проведенных с использованием метода фотоэдс, диффузионная длина неосновных носителей заряда в структурах AlGaAs была $\sim 0.8-1.0$ мкм, что не позволяет обеспечить высокую эффективность сбора фотоносителей. В выращенных гетероструктурах AlGaInAsP(Bi)/InP измененная диффузионная дли-

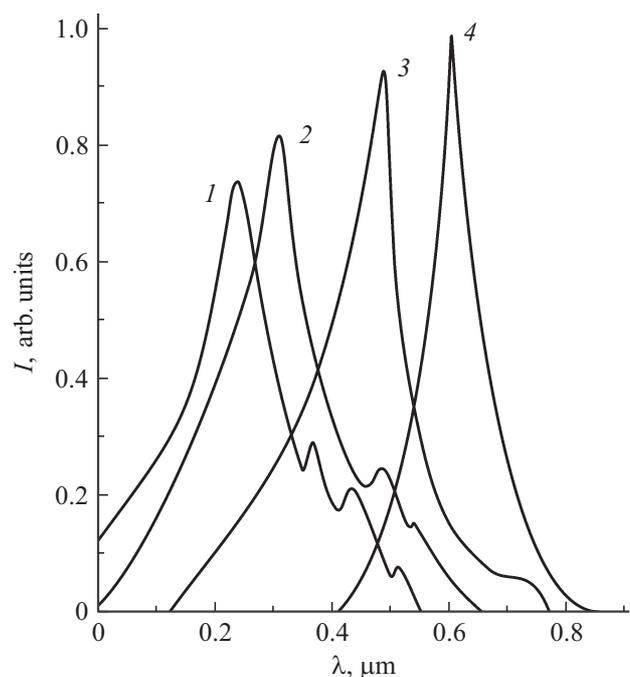


Рис. 3. Влияние концентрации Bi на спектр люминесценции гетероструктур AlGaInAsP(Bi)/InP: 1 — $X_{Bi}^S = 0.03$, 2 — $X_{Bi}^S = 0.06$, 3 — $X_{Bi}^S = 0.10$, 4 — $X_{Bi}^S = 0.14$.

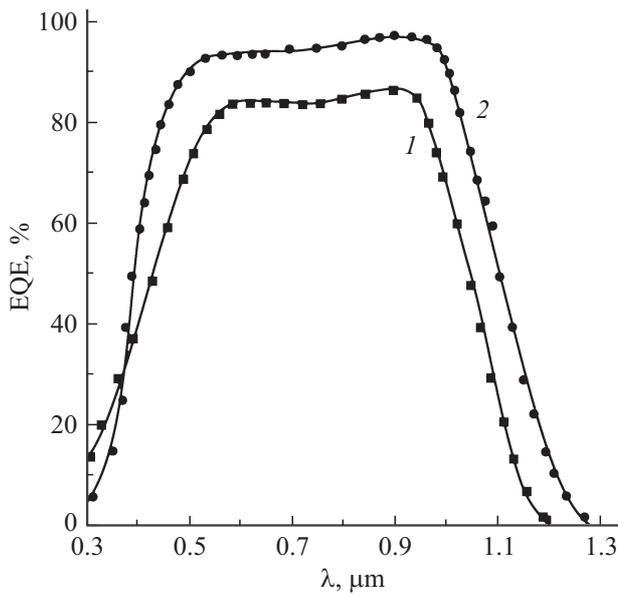


Рис. 4. Внешний квантовый выход гетероструктур: 1 — $\text{AlGaInAsP}/\text{InP}$, 2 — $\text{AlGaInAsP}(\text{Bi})/\text{InP}$.

на неосновных носителях заряда достигает ~ 3 мкм, что обусловлено значительным повышением структурного совершенства гетероинтерфейса. Этот эффект обеспечивает высокую эффективность собирания фотогенерированных носителей заряда и делает перспективным использованием выращенных гетероструктур для солнечных элементов, а также для фотоприемников с высокими пороговой чувствительностью и быстродействием.

На основе полученных выше экспериментальных результатов было выполнено моделирование спектральных зависимостей внешнего квантового выхода фотоэлектрических преобразователей с помощью программного пакета AFORS-HET. Изучались два типа гетероструктур: 1 — на основе $p\text{-AlGaInAsP}/n\text{-InP}$, 2 — на основе $p\text{-AlGaInAsP}(\text{Bi}_{0.14})/n\text{-InP}$. Результаты моделирования (рис. 4) показали, что при наличии висмута в эпитаксиальном слое AlGaInAsP внешний квантовый выход гетероструктуры $\text{AlGaInAsP}(\text{Bi})/\text{InP}$ увеличивается до 95% в видимой и длинноволновой частях спектра по сравнению с гетероструктурой первого типа.

4. Заключение

Гетероструктуры $\text{AlGaInAsP}(\text{Bi})/\text{InP}$, контролируемые по толщине, составу и структурному совершенству, могут быть выращены в поле температурного градиента из висмутсодержащих растворов-расплавов. Однородное распределение компонентов по толщине достигается при использовании в качестве перекристаллизуемого источника AlGaAs . Введение висмута в эпитаксиальный слой AlGaInAsP постоянного состава приводит к согласованию по a и КТР слоя и подложки и отсутствию дислокаций несоответствия и напряжений. В варизон-

ных гетероструктурах $\text{AlGaInAsP}(\text{Bi})/\text{InP}$ наблюдается слабый рост термических напряжений с увеличением $\Delta E/\Delta h$ при небольших концентрациях Al и P. По мере увеличения концентрации Al и P в твердом растворе возрастает ширина запрещенной зоны и, как следовало ожидать, увеличиваются упругие напряжения в гетероструктурах, но не превышают $\sim 2 \cdot 10^6$ Па. Достигнутая диффузионная длина неосновных носителей заряда ~ 3 мкм позволяет использовать этот эффект для повышения эффективности собирания фотоносителей в солнечных элементах, а также для увеличения пороговой чувствительности и быстродействия в фотоприемниках.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках ГЗ ЮНЦ РАН на 2019 год (№ государственной регистрации проекта 01201354240), государственного контракта 16.4757.2017/(8.9) а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01206 А.

Список литературы

- [1] P.V. Seregin, A.V. Glotov, A.S. Lenshin, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, T. Prutskij, H. Leiste, M. Rinke. *Semiconductors*, **48**, 21 (2014).
- [2] A. Luque, I. Ramiro, P. Garcia-Linares, E. Antolin, A. Marti, A. Panchak, A. Vlasov, V. Andreev, A. Mellor. *IEEE J. Photovolt.*, **5**, 1074 (2015).
- [3] H.Z. Song, M. Hadi, Y. Zheng, B. Shen, L. Zhang, Z. Ren, R. Gao, Z.M. Wang. *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, 128 (2017).
- [4] В.В. Кузнецов, Л.С. Лунин, В.И. Ратушный. *Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений $A^{III}B^V$* (СКНЦ ВШ, Ростов н/Д, 2003).
- [5] Д.Л. Алфимова, М.Л. Лунина, Л.С. Лунин, А.С. Пашенко, А.Е. Казакова. *ФТТ*, **60**, 1277 (2018).
- [6] Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина. *Неорг. матер.*, **50** (2), 127 (2014).
- [7] В.В. Кузнецов, Е.А. Когновицкая, М.Л. Лунина, Э.Р. Рубцов. *Журн. физ. химии*, **85** (12), 2210 (2011).
- [8] В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов* (М., Металлургия, 1987).
- [9] Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.С. Пашенко, С.Н. Чеботарев. *ФТТ*, **58** (9), 1695 (2016).
- [10] Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.С. Пашенко, С.Н. Чеботарев. *Неорг. матер.*, **53** (1), 33 (2017).
- [11] А.В. Благин, Д.П. Валюхов, Л.С. Лунин, Р.В. Пигулев, И.М. Хабибулин. *Неорг. матер.*, **44** (8), 903 (2008).
- [12] Л.С. Лунин, Б.М. Середин, Л.М. Середин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **12**, 91 (2015).
- [13] Д.Л. Алфимова, Л.С. Лунин, М.Л. Лунина, А.С. Пашенко, С.Н. Чеботарев, А.Е. Казакова, Д.А. Арустамян. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **5**, 71 (2018).

Редактор Г.А. Оганесян

Effect of bismuth on the properties of elastically stressed AlGaInAsP <Bi>/InP heterostructures

*M.L. Lunina¹, L.S. Lunin^{1,2}, D.L. Alfimova¹,
A.S. Pashchenko¹, E.M. Danilina¹, V.V. Nefedov²*

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

² Platov South-Russian State Polytechnic University
(SRSTU (NPI)),
346400 Novocheerkassk, Russian

Abstract The results of growing elastically stressed AlGaInAsP<Bi> thin epitaxial layers on indium substrates from the liquid phase in the temperature gradient field are discussed. Investigated bismuth influence on the structural perfection, luminescent properties and external quantum efficiency of AlGaInAsP<Bi>/InP heterostructures.