

06.5;08.2

## Структурные свойства твердых растворов GaInAsSbBi, выращенных на подложках GaSb

© А.С. Пащенко<sup>1</sup>, О.В. Девицкий<sup>1,2</sup>, Л.С. Лунин<sup>1</sup>, М.Л. Лунина<sup>1</sup>, О.С. Пащенко<sup>1</sup><sup>1</sup> Федеральное исследовательское учреждение Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия<sup>2</sup> Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

E-mail: as.pashchenko@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 27 марта 2022 г.

Принято к публикации 30 марта 2022 г.

Синтезированы твердые растворы GaInAsSbBi с различным содержанием Bi на подложках *n*-GaSb с разориентацией  $6^\circ$  между плоскостями (100) и (111)A. Изучены структурные свойства и морфология тонких пленок GaInAsSbBi. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции установлено, что пленки имеют поликристаллическую структуру. Обнаружено, что увеличение концентрации Bi в твердом растворе приводит к уменьшению среднего размера области когерентного рассеяния по отражению (111) с 20 до 5 nm. Показано, что в пленках с меньшим содержанием Bi толщина переходного аморфного слоя на гетерогранице слой–подложка уменьшается.

**Ключевые слова:** твердые растворы, GaInAsSbBi, GaSb, III–V.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.10.52552.19164

Важнейшим конструкционным элементом современных наногетероструктур для лазеров, солнечных элементов и фотодиодов являются потенциальные барьеры на основе четырех- и пятикомпонентных твердых растворов для создания высокой локализации носителей и переходные буферные слои [1–4]. Гетероструктуры на подложках GaSb представляют практический интерес для устройств среднего и дальнего инфракрасного диапазонов. Твердый раствор GaInAsSbBi является хорошим кандидатом для среднего инфракрасного диапазона, так как уже при 2% Bi может быть достигнут край поглощения 5  $\mu\text{m}$  при 120 K [5]. Актуальность разработки висмутсодержащих твердых растворов обусловлена возможностью улучшения микроструктуры эпитаксиальных слоев за счет близости ковалентных радиусов Bi и некоторых элементов III и V групп. Также Bi является самым крупным малотоксичным элементом V группы, который резко уменьшает ширину запрещенной зоны соединений III–V в пределах 55–90 meV/% Bi [6]. При гетероэпитаксии твердых растворов на бинарные подложки существенное влияние на кристаллическую структуру и морфологию осаждаемого материала оказывают несоответствие решетки между тонкой пленкой и подложкой, а также разориентация подложки [7]. Ранее исследователями были изучены гетероструктуры на основе GaSb, не содержащие Bi [8–10]. К настоящему времени известно о реализации молекулярно-лучевой эпитаксии твердого раствора GaInAsSb с долей Bi 0.13% на подложках GaSb (100) [5].

Цель настоящей работы заключалась в синтезе твердого раствора GaInAsSbBi на подложке GaSb и изучении влияния висмута на его структурные свойства.

Выращивание твердых растворов  $\text{Ga}_z\text{In}_{1-z}\text{As}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{Bi}_x$  проводилось на экспериментальной установке методом импульсного лазерного напыления [11]. Рост осуществлялся на подложках *n*-GaSb с разориентацией  $6^\circ$  между плоскостями (100) и (111)A. Остаточное давление в камере  $10^{-4}$  Pa. В качестве источника распыления использовался лазер AYG: Nd<sup>3+</sup> с длиной волны 532 nm (вторая гармоника). Для всех образцов температура подложки составляла 350°C, плотность энергии лазерного излучения  $F = 2.3 \text{ J/cm}^2$ , время осаждения 60 min. Чтобы оценить влияние Bi на структурные свойства гетероструктур, были изготовлены две мишени с расчетным составом  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Sb}_{0.1}\text{As}_{0.85}\text{Bi}_{0.05}$  и  $\text{Ga}_{0.85}\text{In}_{0.15}\text{Sb}_{0.1}\text{As}_{0.8}\text{Bi}_{0.1}$ . Изучение структурных свойств выполнялось методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре D8 Discover (Bruker) в режиме  $\theta-2\theta$ -сканирования с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  и методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на микроскопе Jeol JEM-2100F в режиме HAADF-STEM. Определение химического состава твердых растворов и картирование Bi по толщине пленки проводились методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDS).

На рис. 1 приведены ТЕМ-изображения гетерограниц GaInAsSbBi/GaSb, выращенных из мишеней с различным содержанием Bi. Видно, что пленка преимущественно состоит из случайно ориентированных зерен. Отличительной особенностью выращенных пленок является присутствие переходного аморфного слоя на гетерогранице и включений аморфной фазы в пленках. На рис. 1, а ( $x_{\text{Bi}} = 5 \text{ at.}\%$ ) толщина переходного слоя составляет около 3 nm. Для образца, выращенного из мишени с  $x_{\text{Bi}} = 10 \text{ at.}\%$  (рис. 1, б), толщина переходного

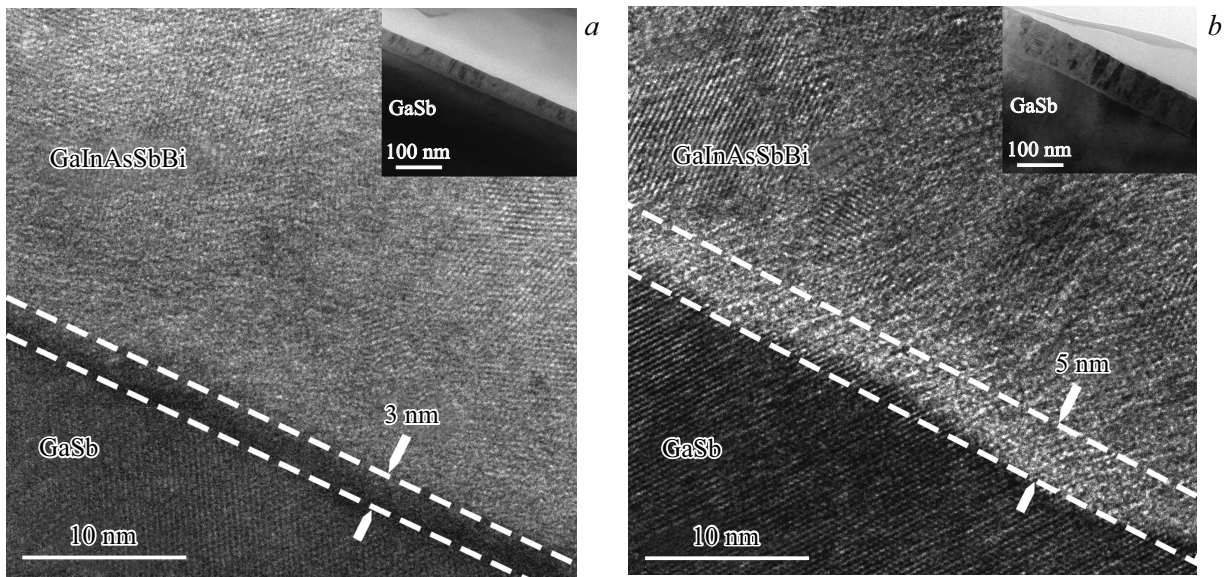


Рис. 1. ТЕМ-изображения гетерограниц GaInAsSbBi/GaSb, выращенных из мишеней с различным содержанием Bi:  $x_{\text{Bi}} = 5$  (a) и 10 at.% (b).

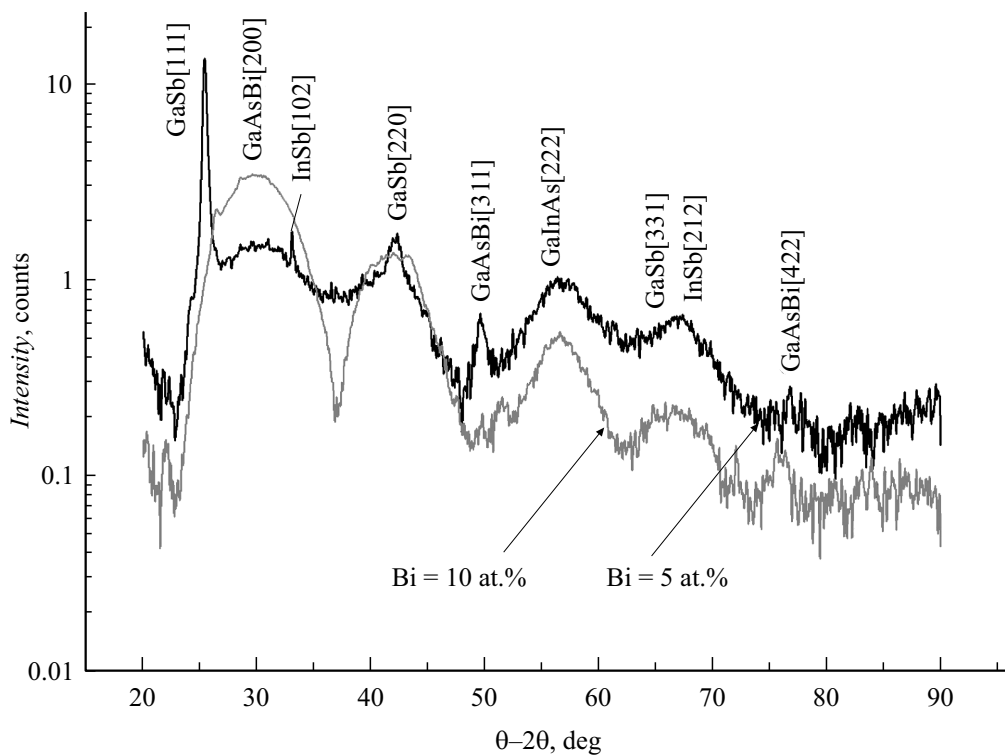
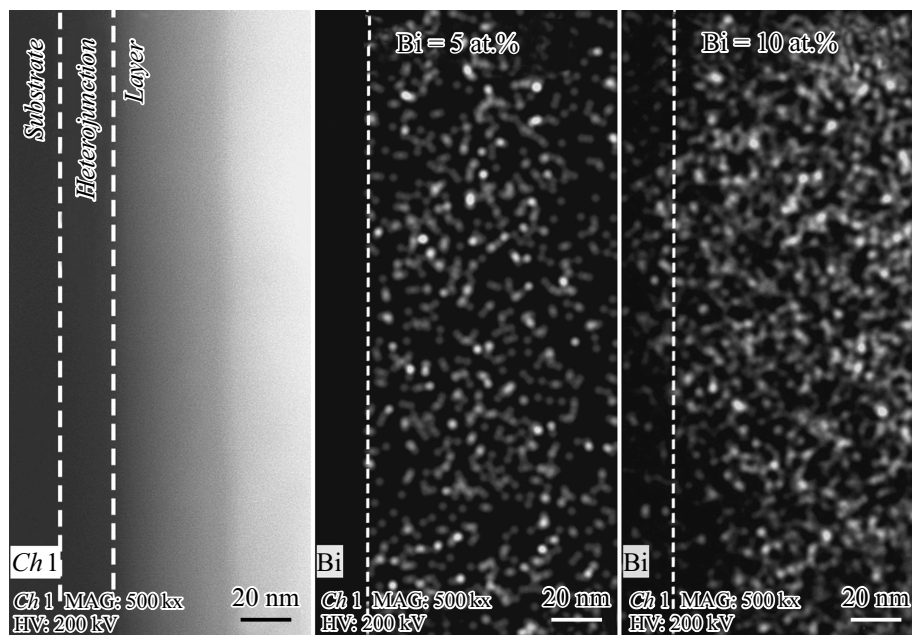


Рис. 2. XRD-спектры гетероструктур GaInAsSbBi/GaSb, выращенных из мишеней с различным содержанием Bi.

слоя достигает 5 nm. В обоих случаях можно наблюдать зерненную структуру пленок GaInAsSbBi, что свидетельствует о преобладании поликристаллической структуры. На вставках к рис. 1, *a, b* приведены ТЕМ-изображения сечения пленок GaInAsSbBi, выращенных из мишеней с  $x_{\text{Bi}} = 5$  и 10 at.% соответственно. Для мишени  $x_{\text{Bi}} = 5$  at.% толщина пленки достигает около 40 nm, а для  $x_{\text{Bi}} = 10$  at.% — около 80 nm. В обоих случаях раз-

мер зерен в направлении роста сопоставим с толщиной пленок (вставки на рис. 1, *a, b*).

Для получения более детальных сведений о структурных свойствах выращенных твердых растворов и подтверждения включения Bi в состав и объем пленки были проведены рентгеновский микроструктурный анализ и элементный анализ. На рис. 2 приведены результаты микроструктурного анализа, проведенного



**Рис. 3.** ТЕМ-изображение участка гетерограницы GaInAsSbBi/GaSb (слева) и EDS-STEM-карты распределения Bi в слое GaInAsSbBi (в центре и справа).

методом XRD в геометрии  $\theta-2\theta$ . На измеренных кривых присутствуют множественные рефлексы, обусловленные отражениями от различных кристаллографических направлений, что свидетельствует о поликристаллической структуре выращенных пленок GaInAsSbBi. Для кривой, соответствующей пленке, полученной из мишени с  $x_{\text{Bi}} = 5 \text{ at.}\%$ , было установлено, что основная фаза отвечает кубической структуре типа сфалерита. Кристаллические составляющие пленки представлены двумя пространственными группами  $F\bar{4}3m$  с разными параметрами ячейки. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР), вычисленный по отражению (111), составляет 20 nm. Кроме того, в структуре пленки обнаруживается аморфная фаза, что также подтверждается данными рис. 1, а. В случае  $x_{\text{Bi}} = 10 \text{ at.}\%$  (рис. 2) основная фаза также соответствует кубической структуре типа сфалерита. Средний размер ОКР, вычисленный по отражению (111), составляет менее 5 nm. Основными кристаллическими фазами, образующими структуру выращенных пленок GaInAsSbBi, являются GaSb, InSb, GaAs<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>.

Одной из важных задач проводимого исследования было установление вхождения Bi в состав твердого раствора и его распределения по толщине слоя. Определение элементного состава выращенных пленок GaInAsSbBi и картирование Bi по толщине слоя проводились методом EDS. На рис. 3 приведены ТЕМ-изображение (HAADF-STEM) и карты распределения Bi (EDS-STEM), полученные в режиме компенсации дрейфа образца во время экспозиции. Результаты картирования показывают, что для мишеней с  $x_{\text{Bi}} = 5$  и 10 at.% наблюдается различное распределение Bi в области гетерограницы.

В случае  $x_{\text{Bi}} = 5 \text{ at.}\%$  граница пленки более резкая по сравнению с  $x_{\text{Bi}} = 10 \text{ at.}\%$ . Мы считаем, что это обусловлено меньшей толщиной переходной аморфной области (рис. 1, а), которая изменила кинетику поверхностной диффузии элементов, замедлив ее скорость. Для случая  $x_{\text{Bi}} = 10 \text{ at.}\%$  скорость роста слоя оказалась выше в 2 раза, что подтверждается данными рис. 1, а, б. По результатам EDS был определен состав выращенных пленок: Ga<sub>0.75</sub>In<sub>0.25</sub>Sb<sub>0.1</sub>As<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.03</sub> ( $x_{\text{Bi}} = 5 \text{ at.}\%$ ) и Ga<sub>0.83</sub>In<sub>0.17</sub>Sb<sub>0.08</sub>As<sub>0.86</sub>Bi<sub>0.06</sub> ( $x_{\text{Bi}} = 10 \text{ at.}\%$ ). Следует отметить, что полученные данные о составе носят полуколичественный характер, так как при энергии рентгеновского пучка 20 keV и малой толщине пленок (менее 100 nm) велико влияние подложки GaSb.

Таким образом, исследование структурных свойств выращенных твердых растворов GaInAsSbBi на разориентированных подложках n-GaSb показало, что пленки имеют поликристаллическую структуру, в которой основная фаза соответствует кубической структуре типа сфалерита. Результаты рентгеновского микроструктурного анализа показали, что основными фазами, образующими тонкую пленку, являются GaSb, InSb и GaAs<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>. Установлено, что увеличение доли Bi в составе выращенных пленок с 3 до 6 at.% приводит к уменьшению среднего размера ОКР по отражению (111) с 20 до 5 nm. Кроме того, обнаружено, что увеличение концентрации Bi на поверхности роста изменяет кинетику ростовых процессов в сторону увеличения скорости роста. В тонких пленках GaInAsSbBi с высоким содержанием Bi толщина переходного аморфного слоя больше (рис. 1), что, по-видимому, обусловлено увеличением рассогласования параметров решеток слоя и подложки.

ки. Результаты исследования показывают, что твердые растворы GaInAsSbBi с  $x_{Bi} < 5$  at.%, выращенные на разориентированных подложках GaSb, имеют перспективу использования в качестве переходных буферных слоев в полупроводниковых наногетероструктурах.

### Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021).

### Финансирование работы

Выращивание и исследование структур выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10024).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] H. Sugiyama, K. Uchida, X. Han, G.K. Periyannayagam, M. Aikawa, N. Hayasaka, K. Shimomura, *J. Cryst. Growth*, **507**, 93 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.10.024
- [2] I.I. Zubov, M.E. Muretova, L.V. Asryan, E.S. Semenova, M.V. Maximov, A.E. Zhukov, *J. Appl. Phys.*, **124**, 133105 (2018). DOI: 10.1063/1.5039442
- [3] S. Ilahi, N. Yacoubi, F. Genty, *Opt. Mater.*, **69**, 226 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2017.04.050
- [4] N. An, L. Ma, G. Wen, Z. Liang, H. Zhang, T. Gao, C. Fan, *Appl. Sci.*, **9**, 162 (2019). DOI: 10.3390/app9010162
- [5] 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
- [6] L. Wang, L. Zhang, L. Yue, D. Liang, X. Chen, Y. Li, P. Lu, J. Shao, S. Wang, *Crystals*, **7**, 63 (2017). DOI: 10.3390/cryst7030063
- [7] C.A. Wang, C.J. Vineis, D.R. Calawa, *MRS Proc.*, **794**, T9.6 (2003). DOI: 10.1557/PROC-794-T9.6
- [8] H.-W. Cheng, Sh.-Ch. Lin, Z.-L. Li, K.-W. Sun, Ch.-P. Lee, *Materials*, **12**, 317 (2019). DOI: 10.3390/ma12020317
- [9] Y.L. Casallas-Moreno, G. Villa-Martínez, M. Ramírez-Lopez, P. Rodríguez-Fragoso, M.L. Gomez-Herrera, M. Perez-Gonzalez, A. Escobosa-Echavarría, S.A. Tomas, J.L. Herrera-Perez, J.G. Mendoza-Alvarez, *J. Alloys Compd.*, **808**, 151690 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151690
- [10] Л.А. Сокура, Я.А. Пархоменко, К.Д. Моисеев, В.Н. Неведомский, Н.А. Берг, *ФТП*, **51** (8), 1146 (2017). DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44804.8533 [L.A. Sokura, Ya.A. Parkhomenko, K.D. Moiseev, V.N. Nevedomsky, N.A. Bert, *Semiconductors*, **51**, 1101 (2017). DOI: 10.1134/S1063782617080310].

- [11] 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