

EPITAKSINIŲ GaBiAs SLUOKSNIŲ AUGINIMAS IR SAVYBIŲ TYRIMAS

Andrius Ruseckas¹, Renata Butkutė²,
Klemensas Bertulis³, Leonas Dapkus⁴, Vaidas Pačebutas⁵
^{1,2}Vilniaus universitetas, ^{2,3,4,5}Valstybinis mokslinių tyrimų institutas,
Fizinių ir technologijos mokslų centras, Puslaidininkų fizikos institutas
El. paštas: ¹andrius.ruseckas@gmail.com

Santrauka. Pateikti plonųjų GaBiAs sluoksnių, augintų molekulinį pluoštelį epitaksijos (MPE) būdu, technologinių sąlygų – padėklo temperatūros T_p ir bismuto pluoštelio intensyvumo – įtakos sluoksnių kristalinei sandarai, optinėms ir elektroninėms savybėms tyrimo rezultatai. Iš rentgenografinių tyrimų, suskaičiavus GaBiAs gardelės parametru, augimo ašies kryptimi ir lygiagrečią padėklui kryptimi padidėjimą, ir palyginus su GaAs, nustatyta, kad įėjusio į gardelę Bi kiekis siekė nuo 4,4 iki 11,3 %. Optinio pralaidumo matavimai ir šviesos sugerties kvadrato priklausomybė nuo fotono kvanto energijos leido įvertinti GaBiAs draustinių energijų tarpo vertes, kurios kito 1,15 iki 0,86 eV, didėjant Bi kiekiui. Iš Holo efekto GaBiAs epitaksiniuose sluoksniuose matavimų Van der Pauw metodu nustatytas skylinis laidumo tipas, krūvininkų koncentracija ir judris.

Reikšminiai žodžiai: GaBiAs, MPE, optinis pralaidumas, Holo efektas, Van der Pauw.

Įvadas

Dabartiniu metu trinariai GaAs su In, Cr, Fe, Al, N ar Mn junginiai plačiai naudojami tranzistoriuose, spintronikos prietaisuose, šviesos ir lazeriniuose dioduose, saulės elementuose ir kituose puslaidininkiniuose prietaisuose (Lewis *et al.* 2009; Przybylski *et al.* 2004; Saffarzadeh *et al.* 2006; Oh *et al.* 2004; Shunichi Sato *et al.* 1998; Korkut *et al.* 2009; Song *et al.* 2009). Visai neseniai pradėti tyrinėti GAs junginiai, silpnai atskiesti Bi (iki dešimties procentų). Tai visiškai nauja puslaidininkinė medžiaga, pasižyminti unikaliomis savybėmis. Buvo pastebėta, jog silpnai atskiedus GaAs bismutu, labai sumažėja junginio draustinių energijų tarpas, o jo dydis ima nedaug priklausyti nuo temperatūros (Oe *et al.* 1995; Oe *et al.* 1996). Tai leidžia valdyti medžiagos draustinių energijų tarpą ir pritaikyti prietaisų gamybai. Vienas iš panaudojimų yra puslaidininkiniai šviestukai (angl. LED – *light emission diode*), kurių spinduliuojamos šviesos spektras turi išlikti stabilus kintant temperatūrai. Bi įvedimas iškraipo GaAs valentinę juostą, o laidumo juosta lieka nepakitusi, todėl tai neturi įtakos elektronų judriui (Cooke *et al.* 2006). Kadangi ploni GaBiAs sluoksniai pasižymi itin trumpomis krūvininkų gyvavimo trukmėmis (iki 1 ps), ši medžiaga yra tinkama ultraaukšto dažnio optoelektronikos prietaisams – kvantų kaskadų lazeriuose, optinio ryšio elementuose, teraherciniam elektromagnetinių bangų diapazonui jautriuose elementuose. Pastebėta, kad vis tik iki šiol šis elektromagnetinių bangų diapazonas buvo labai mažai ištirtas, nes optiniai prietaisai veikia pradendant

infraraudonąja sritimi, o elektroniniai – tokio aukšto veikimo dažnio niekada nepasiekdavo. Šiuo požiūriu, terahercinio diapazono prietaisai labai praplėstų daugelio mokslo ir technikos sričių, tokių kaip ryšių technika, medicina, naujo tipo apsaugos sistemos, moksliniai tyrimai ir pan., galimybes.

Darbe ištirta technologinių sąlygų – padėklo temperatūros ir Bi pluoštelio intensyvumo – įtaka elektroninei sluoksnio sandarai, paviršiaus morfologijai bei elektrinėms savybėms.

GaBiAs sluoksnių auginimas

GaBiAs sluoksniai buvo auginami molekulinį pluoštelį epitaksijos (angl. MBE – *molecular beam epitaxy*) būdu ant monokristalinių (001) orientacijos ir 3° kampu (001) plokštumai nupjautų ir nupoliruotų pusiau-izoliuojančių GaAs padėklų. Svarbiausi technologiniai parametrai auginant GaBiAs sluoksnius, yra padėklo temperatūra ir Bi/As pluoštelio intensyvumų santykis. Yra žinoma, kad Bi linkęs segreguoti į sluoksnio paviršius (Young *et al.* 2003). Siekiant įvesti kuo didesnę Bi, šiame darbe padėklo temperatūra sumažinta iki 240–330 °C. Prieš auginimą GaAs padėklas buvo kaitinamas 580 °C temperatūroje. Kadangi šioje temperatūroje arsenas gali nugaruoti nuo padėklo, kaitinimas buvo vykdomas As sraute. Aukšta-temperatūris 400–500 nm storio GaAs pasluoksnis buvo auginamas 560 °C temperatūroje, po to sumažinus padėklo temperatūrą iki 240–330 °C buvo auginamas žema-

temperatūris GaBiAs sluoksnis. Kai kuriuose bandiniuose, užauginus aukštatemperatūri buferinį GaAs sluoksnį, prieš garinant GaBiAs, buvo auginamas 300–400 nm storio žematemperatūris GaAs pasluoksnis. Trinario sluoksnių auginimo greitis buvo apie 1,5–2,0 μm/val., o storis kito nuo 0,3 iki 2,0 μm. Padėklų kaitinimo procesas (prieš sluoksnių auginimą) ir auginamų sluoksnių kokybė buvo vertinama, stebint didelės energijos atspindėtų elektronų difrakcijos (angl. RHEED – *Reflection high-energy electron diffraction*) vaizdą. Ekvivalentiniai Ga, As ir Bi pluošteliai buvo keičiami, didinant šaltinių temperatūras, o jų santykiai buvo įvertinami pasitelkiant masių spektroskopijos parodymus: As^{++}/Ga^{++} ir $Bi^{+}+Bi^{++}$.

Sluoksnių paviršiaus morfologija buvo tirta atominių jėgų mikroskopu – AJM (angl. AFM – *atomic force microscope*), o lygumas ir jų storis – profilometru. GBiAs sluoksnių draustinių energijų tarpai buvo įvertinti, matuojant optinį pralaidumą 800–1800 nm bangų ilgių diapazone ir atidedant sugerties kvadrato priklausomybę nuo kvanto energijos. Naudojant didelės skyros rentgeno spindulių difrakcijos metodą (angl. XRD – *X-ray diffraction*), buvo nustatomas į gardelę įėjusio Bi kiekis. Termozondu buvo nustatomas puslaidininkio laidumo tipas, o iš Holo efekto remiantis Van der Pauw metodu (Heiman 2009) surasta krūvininkų koncentracija ir judris.

Rezultatų aptarimas

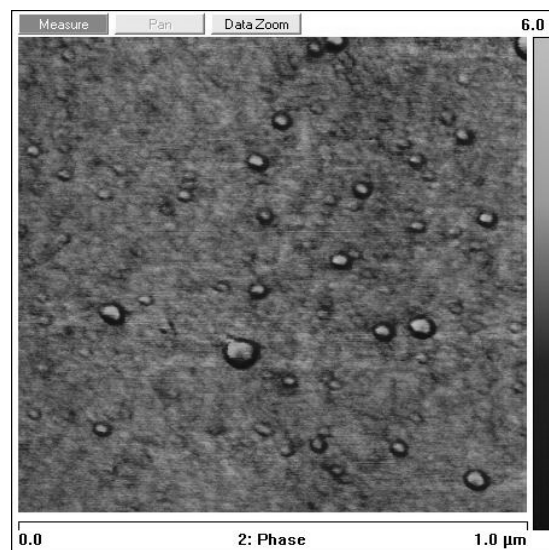
Sluoksnių paviršiaus tyrimas

Visų užaugintų sluoksnių paviršiaus lygumas buvo tiriamas atominių jėgų mikroskopu. Daugelyje AJM vaizdų buvo stebėta Bi klasterių segregacija sluoksnių paviršiuje. 1 pav. pateikta tipinė GaBiAs sluoksnių, užaugintų esant 280 °C temperatūrai, morfologijos nuotrauka. Joje aiškiai matome susiformavusius kelių-keliasdešimties nm dydžio bismuto lašelius.

Bismuto koncentracijos nustatymas rentgenografiniu tyrimo metodu

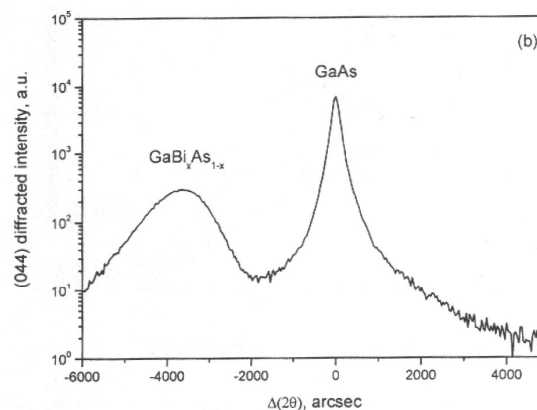
Įėjusio į gardelę Bi kiekis buvo nustatomas matuojant rentgeno spindulių difrakcijos spektrus nuo kristalografinių GaBiAs ir GaAs plokštumų. Kadangi Bi atomai yra didesni nei Ga ir As atomai, įvedant Bi į GaAs gardelę yra iškraipoma. Todėl rentgeno spindulių difrakcijos spektre šalia GaAs būdingo reflekso mažesnių kampų srityje stebimas papildomas atspindys, priskiriamas GBiAs junginiui. 2 pav. pateiktas būdingas rentgeno spindulių difrakcijos nuo (004) kristalografinės plokštumos $\Delta(2\theta)$ spektras. Paveiksle aiškiai išsiskiria dvi charakteringos smailės, priskiriamos GaAs ir GaBiAs jungi-

niams. Iš GaBiAs smailės maksimumo kampo poslinkio, lyginant su GaAs, buvo nustatyta, kiek Bi ištirpę galio arsenide. Rentgenografiniais matavimais įvertintas Bi kiekis užaugintuose sluoksniuose pateiktas 1 lentelėje.



1 pav. GaBiAs sluoksnių, užaugintų ant GaAs (001) padėklo, esant 280 °C temperatūrai, paviršiaus AJM nuotrauka

Fig. 1. AFM image of GaBiAs layer grown on GaAs (001) substrate at a temperature of 280 °C



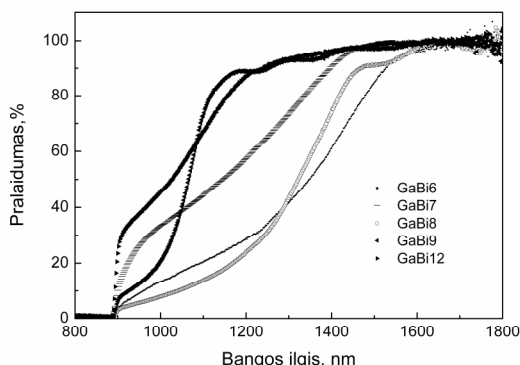
2 pav. Rentgeno spindulių difrakcijos spektras nuo GaBiAs sluoksnių ir GaAs padėklo (004) kristalografinių plokštumų

Optinio pralaidumo matavimų rezultatai

Optinis pralaidumas buvo matuojamas, siekiant įvertinti įvedamo Bi kiekio poveikį GaBiAs sluoksnių draustinių energijų tarpui. Pralaidumo $T = I / I_0$ spektrai buvo matuojami 800–1800 nm bangų ruože (3 pav.). Išmatavus kritusios I_0 ir praėjusios I pro bandinį šviesos intensyvumus bei pasinaudojus Bugerio dėsnium

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d}, \quad (1)$$

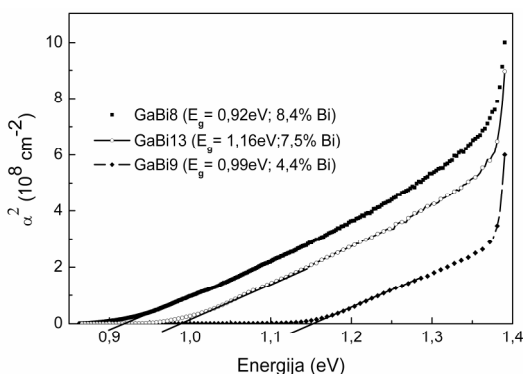
buvo atidedama sugerties α kvadrato priklausomybė nuo energijos kvanto. Formulėje d žymimas sluoksnio storis.



3 pav. GaBiAs sluoksnių su skirtingais Bi kiekiais užaugintų ant GaAs padėklo optinio pralaidumo spektrai

Fig. 3. The optical transmittance spectra of GaBiAs layers with various Bi content grown on GaAs substrate

Iš šios priklausomybės, ekstrapoliuojant tiesines kreivių dalis į nulinę sugerties vertę, buvo randamos draustinių energijų tarpo E_g vertės. Būdingieji GaBiAs sluoksnių sugerties kvadrato spektrai skirtingiems bandiniams pateikti 4 pav.

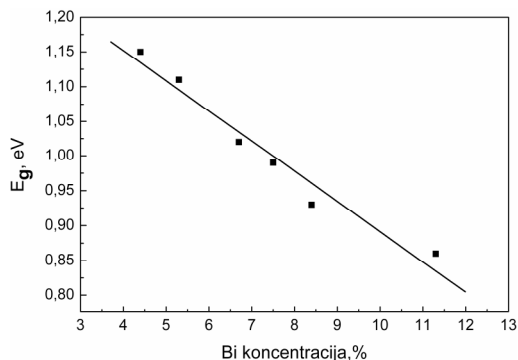


4 pav. Trijų skirtingu Bi kiekiu pasižyminčių GaBiAs sluoksnių sugerties koeficiento kvadrato priklausomybės nuo fotono energijos

Fig. 4. Square of the absorption coefficient dependence on photon energy of GaBiAs layers with three different contents of bismuth

5 pav. pavaizduota tiesinė draustinių energijų tarpo priklausomybė nuo Bi koncentracijos GaBiAs junginyje. Matome, jog įvedant didesnę Bi kiekį į GaAs, E_g vertės slenka į mažesnių energijų pusę (nuo 1,15 eV iki 0,93 eV).

Gautas draustinių energijų vertes susiejus su iš rentgenografiniais matavimais nustatytais bismuto koncentracijomis, galima padaryti išvadą, jog 1 % bismuto, draustinių energijų tarpą, mūsų užaugintuose GaBiAs sluoksniuose, sumažina maždaug 70 meV.



5 pav. GaBiAs sluoksnių draustinių energijų tarpo priklausomybė nuo Bi koncentracijos

Fig. 5. Band gap dependence on Bi concentration of Bi of GaBiAs layers

Elektriniai matavimai

Van der Pauw metodu matuoto Holo efekto bei optinių ir rentgenografinių tyrimų rezultatai apibendrinti ir pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Matavimų rezultatai

Table 1. The results of measurements

Padėklo Nr.	8	9	12	13	14	29
d μm	1,1	1,5		0,66	0,43	
T_p $^{\circ}\text{C}$	280	330	280	280	280	280
Bi %	8,4	4,4	5,3	7,5	6,7	11,3
E_g eV	0,93	1,15	1,11	0,99	1,02	0,86
Laidumo tipas	p	p	p	p	p	p
n 10^{15} cm^{-3}	0,3	0,76	0,38		2,0	3,2
μ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	5	136	73		233	15

Lentelėje d žymi sluoksnio storį, T_p – padėklo temperatūra, E_g – draustinių energijų tarpą, n – krūvininkų tankį, μ – skylių judrį.

Iš lentelės matome, jog visi užauginti GaBiAs sluoksniai pasižymi skyliniu laidumu. Krūvininkų koncentracija juose siekė 10^{14} – 10^{15} cm^{-3} , o judriai palyginti su galio arsenido vertėmis vis dar yra nedideli.

Išvados

GaBiAs sluoksniai buvo užauginti ant GaAs (100) padėklų. Atominių jėgų mikroskopu ištirta paviršiaus morfologija ir nustatyta, jog sluoksnių paviršiuje susidaro Bi telkiniai. Iš optinių ir rentgenografinių tyrimų nustatyta, kad GaBiAs draustinių energijų tarpas mažėjo nuo 1,15 iki 0,86 eV, kai į GaBiAs gardelę įėjusio Bi koncentracija atitinkamai didėjo nuo 4,4 iki 11,3 %. Mažiausias draustinių energijų tarpas ($E_g = 0,86 \text{ eV}$) ir didžiausia krūvininkų koncentracija $3,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ išmatuota GaBiAs sluoksniui su 11,3 % Bi kiekiu.

Padėka

Darbas iš dalies buvo finansuojamas Lietuvos Mokslo Tarybos pagal studentų mokslinių tyrimų programą (B-2010/3/SMT108-030) ir vykdamant Aukštųjų technologijų plėtros programą, projektas AUT-13/2010.

Literatūra

- Lewis, R. B.; Beaton, D. A.; Xianfeng, Lu; Tiedje, T. 2009. GaAs_{1-x}Bi_x light emitting diodes, *Journal of Crystal Growth* 311(7): 1872–1875.
- Przybylski, M.; Zavaliche, F.; Grabowski, J.; Chakraborty, S.; Kirschner, J. 2004. Out-of-plane magnetized Fe-based multilayers on GaAs (001), *Vacuum* 74(2): 273–277. doi:10.1016/j.vacuum.2003.12.140
- Saffarzadeh, A.; Shokri, Ali A. 2006. Quantum theory of tunneling magnetoresistance in GaMnAs/GaAs/GaMnAs heterostructures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 305(1): 141–146. doi:10.1016/j.jmmm.2005.12.001
- Oh, T. K.; Baek, C. H.; Kang, B. K. 2004. Surface treatment for enhancing current gain of AlGaAs/GaAs heterojunction bipolar transistor, *Solid-State Electronics* 48(9): 1549–1553.
- Shunichi Sato, Shiro Satoh. 1998. Metalorganic chemical vapor deposition of GaInNAs lattice matched to GaAs for long-wavelength laser diodes, *Journal of Crystal Growth* 192(3/4): 381–385. doi:10.1016/S0022-0248(98)00442-4
- Korkut, H.; Yildirim, N.; Turut, A. 2009. Temperature-dependent current–voltage characteristics of Cr/n-GaAs Schottky diodes, *Microelectronic Engineering* 86(1): 111–116. doi:10.1016/j.mee.2008.10.005
- Song, Q.; Chow, K. H.; Miller, R. I.; Fan, I.; Hossain, M. D.; Kiefl, R. F.; Kreitzman, S. R.; Levy, C. D. P.; Parolin, T. J.; Pearson, M. R.; Salman, Z.; Saadaoui, H.; Smadella, M.; Wang, D.; Yu, K. M.; Liu, X.; Furdyna, J. K.; MacFarlane, W. A. 2009. Beta-detected NMR study of the local magnetic field in epitaxial GaAs:Mn, *Physica B: Condensed Matter* 404(5/7): 892–895. doi:10.1016/j.physb.2008.11.143
- Oe, K.; Asai, H. 1995. *Record Electronic Materials Symp.* Izu-Nagaoka. 191 p.
- Oe, K.; Asai, H. 1996. Proposal on a temperature insensitive wavelength semiconductor laser, *IEICE Transactions on Electronics E79-C* 12: 1751–1759.
- Cooke, D. G.; Young, E. C.; Hegmann, F. A.; Tiedje, T. 2006. Electron mobility in dilute GaAs bismide and nitride alloys measured by time-resolved terahertz spectroscopy, *Appl.Phys.Lett* 89(122103). doi:10.1063/1.2349314
- Young, E. C.; Tixier, S.; Tiedje, T. 2005. Bismuth surfactant growth of the dilute nitride GaN_xAs_{1-x}, *Journal of Crystal Growth* 279(3/4): 316–320. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.02.045
- Heiman, D. 2009. *Van der Pauw Hall Effect Measurement* [interaktyvus], [žiūrėta 2010 10 27]. Prieiga per internetą: <nuweb.neu.edu/dheiman/U600/vdPauw.pdf>.

GROWTH AND INVESTIGATION OF EPITAXIAL GaBiAs LAYERS

**A. Ruseckas, R. Butkutė, K. Bertulis,
L. Dapkus, V. Pačebutas**

Abstract

In this work the influence of technological parameters – T_p substrate temperature and Bi flux – on structural, electrical and optical properties of GaBiAs layers was investigated. Thin GaBiAs layers have been grown by molecular beam epitaxy technology on monocrystalline GaAs substrates. The surface morphology of GaBiAs layers and formation of Bi droplets were examined using atomic force microscopy. The lattice parameters of GaBiAs and Bi concentration have been evaluated from high resolution X-ray diffraction $\Delta(2\theta)$ spektra. Optical measurements showed the reduction of energy band gap from 1.15 to 0.86 eV for GaBiAs layers with 4.4 and 11.3% of Bi concentration. From the Hall effect measurements using Van der Pauw geometry the highest carrier concentration $3.2 \cdot 10^{15}$ was measured for GaBiAs layers containing 11.3% of Bi.

Keywords: GaBiAs, MBE, optical transmittance, Hall effect, Van der Pauw.