

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.47; 544.164

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

### Технологические особенности метода жидкофазной эпитаксии при выращивании гетероструктур InP/GaInAsP

М. Г. Васильев<sup>✉</sup>, А. М. Васильев, А. Д. Изотов<sup>✉</sup>, Ю. О. Костин, А. А. Шелякин

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Российская федерация*

#### Аннотация

Полупроводниковые приборы квантовой электроники на основе гетероструктур InP/GaInAsP требуют создания бездефектных чипов излучающих и фотоприемных устройств. Получение таких чипов невозможно без тщательной технологической проработки ростовых процессов эпитаксиальных структур. Одной из важных проблем роста таких структур являются ростовые дефекты, связанные с процессом диссоциации поверхности фосфида индия в ходе выращивания этих структур. Целью работы является изучение процесса и механизма деструкции (диссоциации) поверхности подложек фосфида индия в диапазоне температур роста структур, а также изучение способов и приемов, позволяющих минимизировать процесс диссоциации поверхности фосфида индия.

В работе приводятся исследования процессов роста гетероструктур InP/GaInAsP из жидкой фазы с учетом деградиационных процессов ростовой поверхности и механизмов образования дефектов диссоциации. Проанализированы схемы процесса диссоциации InP на поверхности подложки, а также образование дефектной поверхности подложки. Одновременно показаны технологические приемы, позволяющие минимизировать диссоциацию соединения поверхности в ходе процесса жидкофазной эпитаксии. Предложена оригинальная конструкция графитовой кассеты, позволяющей минимизировать диссоциацию подложки фосфида индия в процессе жидкофазной эпитаксии.

**Ключевые слова:** гетероструктуры, ростовые дефекты, лазерные диоды, фосфид индия, зарощенные гетероструктуры, канал в подложке

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

**Для цитирования:** Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А. Технологические особенности метода жидкофазной эпитаксии при выращивании гетероструктур InP/GaInAsP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 374–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

**For citation:** Vasil'ev M. G., Vasil'ev A. M., Izotov A. D., Kostin Yu. O., Shelyakin A. A. Technological features of the method of liquid-phase epitaxy when growing InP/GaInAsP heterostructures. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 374–379. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3528>

✉ Васильев Михаил Григорьевич, e-mail: [mgvas@igic.ras.ru](mailto:mgvas@igic.ras.ru)

✉ Изотов Александр Дмитриевич, e-mail: [izotov@igic.ras.ru](mailto:izotov@igic.ras.ru)

© Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Костин Ю. О., Шелякин А. А., 2021.



## 1. Введение

Процесс жидкофазного эпитаксиального роста является гетерогенным процессом, происходящим на поверхности раздела фаз жидкость – твердое тело. Анализ условий контакта подложки с неравновесной жидкой или газообразной фазой [1–3] указывает на сложность контактных явлений, происходящих на поверхности раздела. В связи с этим подготовка подложек фосфида индия для эпитаксиального выращивания может оказать решающее значение для выращивания структур [4, 5], необходимых для изготовления приборов квантовой электроники. Твердые растворы InGaAsP широко используются для получения приборов квантовой электроники, лазерных диодов, суперлюминесцентных источников излучения и фотоприемных устройств [6–10]. Основная область применения этих приборов – это системы передачи оптических сигналов по кварцевому волокну [11, 12], оптоволоконные сенсоры контроля окружающей среды [12, 13], оптическая когерентная томография [14, 15], системы навигации и приборостроения [16, 17]. Создание подобных приборов требует получение высококачественных эпитаксиальных слоев гетероструктур InP/GaInAsP на подложках фосфида индия, что, в свою очередь, заставляет уделять особое внимание качеству ростовой поверхности подложек перед эпитаксиальным наращиванием. Подобные структуры в основном выращивают изопериодными к InP. Особое внимание следует обращать на состояние исходной подложки InP перед и в ходе процесса жидкофазной эпитаксии в температурном диапазоне 675–600 °С. В связи с тем, что фосфид индия в своем составе имеет легколетучий компонент



**Рис. 1.** Диссоциация фосфида индия на поверхности пластины

фосфор, при эпитаксиальном росте происходит диссоциация подложки с появлением характерных дефектов в виде ограненных углублений с каплями индия (рис. 1). В ходе эпитаксиального роста эти дефекты прорастают в эпитаксиальную структуру, что приводит к низкому качеству изготавливаемых приборов.

Целью работы является изучение процесса и механизма деструкции (диссоциации) поверхности подложек фосфида индия в диапазоне температур роста структур, а также изучение способов и приемов, позволяющих минимизировать процесс диссоциации поверхности фосфида индия.

## 2. Экспериментальная часть

Микроскопические исследования доказывают существование эффекта растворения подложки фосфида индия раствором-расплавом (rrr) при выращивании эпитаксиальных слоев InP и InGaAsP методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Эффект rrr, может проявляться в виде углублений с каплями In или канавок с каплями In на поверхности как подложек InP, так и на выращенных слоях в системе InP/InGaAsP. В дальнейшем этот эффект негативно сказывается при получении слоев в гетероструктурах InP/InGaAsP. Процесс создания полупроводниковых чипов для лазерных диодов, фотодиодов и светодиодов включает операции по нанесению диэлектрических маскирующих покрытий. Диэлектрические покрытия применяются при изготовлении лазерных диодов полосковой конструкции [18]. Известно [19], что интенсификация процессов фосфатообразования на поверхности InP приводит к формированию наноразмерных диэлектрических пленок, удельное сопротивление которых достигает  $10^{10}$  Ом·см, что резко снижает токи утечки через изолирующую пленку и приводит к повышению квантовой эффективности излучения лазерных диодов и снижению темновых токов в фотодиодах на основе гетероструктур InP/GaInAsP.

В связи с этим становится очевидным, что качество поверхности выращенных эпитаксиальных гетероструктур InP/GaInAsP становится решающим при создании чипов для приборов.

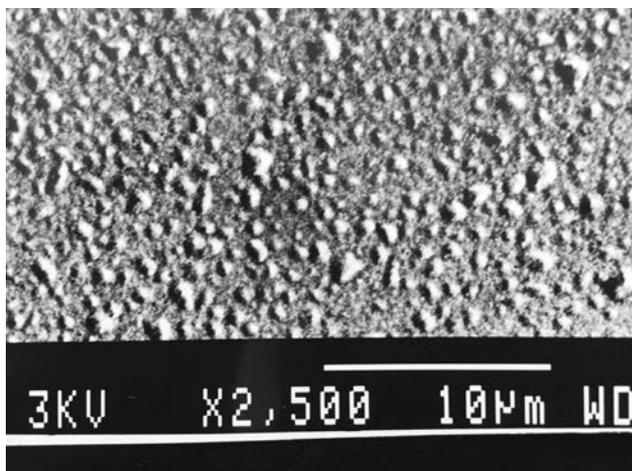
Процесс формирования многослойной гетероструктуры в системе InP/InGaAsP методом ЖФЭ начинается с подъема температуры внутри кварцевого реактора до 675 °С в атмосфере  $H_2$ . Подложка располагается в графитовой касете (рис. 2) в подложкодержателе. Подъем тем-



**Рис. 2.** Графитовая кассета для выращивания слоев в InP/InGaAsP на подложках InP

пературы в интервале 600–675 °С происходит за 10 минут. Затем в течение 30 минут производится выдержка при 675 °С и выход на изотермический режим. Далее в течение 20 минут создается переохлаждение на 10–15 градусов до температуры начала роста 660 °С. Подложка находится при повышенной температуре в течение ~1 часа в атмосфере сухого H<sub>2</sub> с точкой росы –80 °С.

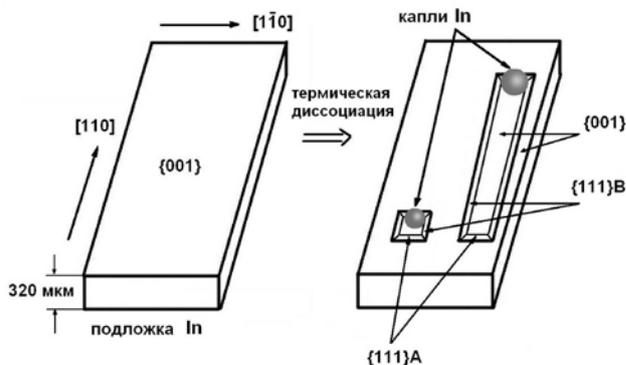
Соединение InP имеет кристаллическую структуру типа сфалерита, в решетке которого вследствие чередования атомов двух видов отсутствует инверсионная симметрия. Это приводит к тому, что в кристаллах направления <111> оси являются полярными, что в свою очередь приводит к различию между плоскостями А(111) и В(111). Кристаллографическая плоскость {111} состоит из двух геометрических плоскостей, каждая из которых содержит атомы только одного вида, в результате чего на внешнюю поверхность кристаллографических плоскостей выходят атомы либо 3, либо 5 групп. Атомы 5 группы (поверхность В) используют для установления связей с решеткой только три из имеющихся пяти валентных электронов и располагают, та-



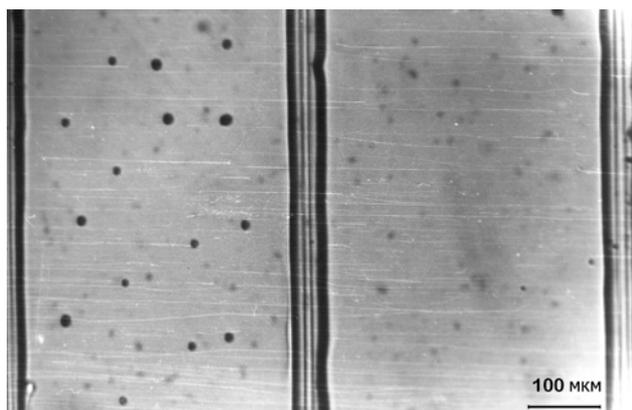
**Рис. 3.** Капли индия на поверхности подложки InP

ким образом, двумя электронами, способными взаимодействовать с частицами внешней фазы. Атомы 3 группы, населяющие поверхность А, используют все три валентных электрона на установления связи с решеткой. В связи с этим поверхности В более реакционноспособны, чем поверхности А, что приводит к диссоциации фосфида индия при проведении процессов эпитаксиального роста.

Процесс диссоциации представлен на рис. 3. В ходе проведения экспериментальных работ по росту гетероструктур мы выяснили, что образование и перемещение капли индия происходит в определенном направлении. При этом углубления или канавка ограничиваются плоскостями {111}А и {111}В одновременно. Практически, после высокотемпературной выдержки подложка покрывается микро профилем в виде ямок травления, возникших в результате диссоциации фосфида индия. Эффект образования углубления или канавки при повышенной температуре в результате потери поверхностью фосфора и выделения капли индия назовем эффектом растворения раствором-расплавом «ррр». Схематично эффект «ррр» представлен на рис. 4. Исследования, проведенные в [20], показали, что плоскости {001}А и {111}В будут расти со скоростью 0.2 мкм/°С и 0.4 мкм/°С соответственно, а плоскость {111}А только со скоростью 0.1 мкм/°С. Таким образом, плоскости {111}А будут препятствовать зарастанию углублений и канавок и ограничивать их по всей толщине выращиваемого слоя. При этом из одного углубления или одной канавки получится два углубления, расположенные симметрично друг против друга (рис. 5). Схематично это представлено на рис. 6.



**Рис. 4.** Схема процесса диссоциации InP на поверхности подложки



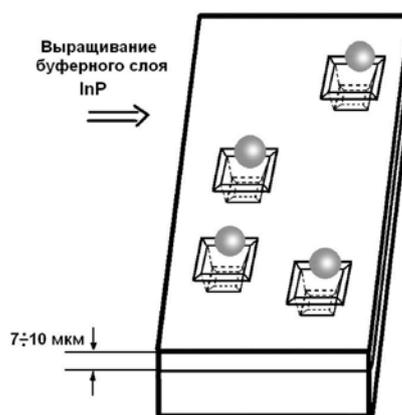
**Рис. 5.** Выращивание буферного слоя InP на поверхности подложки, со следами диссоциации

С целью исключения эффекта «ррр» был предложен ряд технологических приемов:

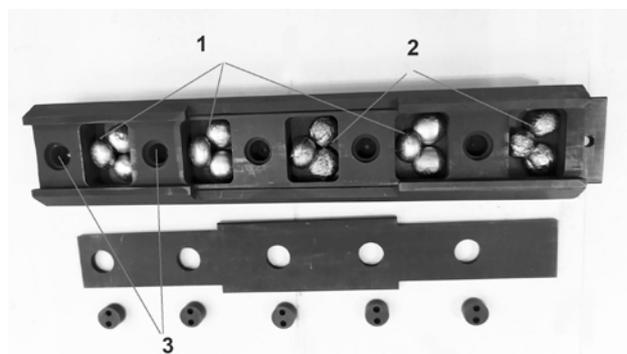
- снижение ростовой температуры выращивания эпитаксиальных гетероструктур в системе InP/InGaAsP с 675 до 610 °С без ущерба структурным свойствам эпитаксиальных слоев и электрофизическим параметрам будущих приборов;
- оптимизация расхода тока  $H_2$  с 10 л/час до 2–4 л/час;
- оптимизация конструкции графитового контейнера, позволяющего создавать дополнительный квазизамкнутый объем для создания парциального давления фосфора в процессе выращивания гетероструктуры InP/GaInAsP;
- быстрое охлаждение ростовой системы с ростовой кассетой.

Известно [21], что фосфид индия имеет значительную растворимость в расплаве олова. В связи с этим готовился специальный раствор-расплав фосфида индия в олове, который помещался в квазизамкнутый объем ростовой кассеты (рис. 7) и служил источником парциального давления фосфора в ходе эпитаксиального роста. Кроме того, непосредственно перед началом процесса роста подложку фосфида индия подтравливали разбавленным на 50 % раствором-расплавом In–InP, что позволяло стравить от 3 до 5 мкм нарушенного слоя фосфида индия.

После окончания процесса роста с целью снижения диссоциации выращенных эпитаксиальных слоев проводили резкое охлаждение графитовой кассеты со скоростью охлаждения 20–30 градусов в минуту путем сдвига нагревательной печи. Предложенный технологический процесс позволил получить зеркально гладкие слои с плотностью ростовых дефектов не более  $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ .



**Рис. 6.** Схема образования углублений в процессе выращивания буферного слоя InP



**Рис. 7.** Графитовая кассета с квазизамкнутыми объемами: 1 – раствор-расплав InP; 2 – раствор-расплав InGaAsP; 3 – резервуары для повышения парциального давления фосфора

### 3. Заключение

Эффект растворения раствором-расплавом (ррр) присутствует на протяжении всего процесса выращивания методом жидкофазной эпитаксии в системе InP/InGaAsP на подложках InP. Этот эффект является крайне нежелательным и обусловлен полярностью плоскостей {111}А и {111}В, которая ярко проявляется при выращивании буферных слоев InP. Семейство плоскостей {001} и {111}В выравнивают углубления и канавки, а семейство плоскостей {111}А с плоскостями {001} и {111}В ограняют их. В результате сращивания плоскостей {111} в углублении происходит огранка их с двух сторон плоскостями {111}А на высоту буферного слоя. Из одного углубления получается два симметричных углубления меньшего размера. В итоге эти углубления пронизывают всю выращенную структуру. Это приводит к структурным дефектам эпитаксиальных слоев и коротким замыканиям *p-n* переходов. Такие гетероструктуры приводят к вы-

сокому проценту брака при изготовлении полупроводниковых приборов и невозпроизводимости электрофизических параметров по площади эпитаксиальной пластины.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.* 2016; XXX.6(175). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева; 2016. 118 с.
2. Клындюк А. И. *Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей.* Минск: БГТУ; 2011. 317 с. ISBN 978-985-530-054-1.
3. Саидов А. С., Усмонов Ш. Н., Саидов М. С. Жидкофазная эпитаксия твердого раствора замещения  $(\text{Si}_2)_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_y$  ( $0 \leq x \leq 0.91$ ,  $0 \leq y \leq 0.94$ ) и некоторые электрофизические свойства. *Физика и техника полупроводников.* 2015;49(4): 557–560. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24195155>
4. Алфимова Д. Л., Лунин Л. С., Лунина М. Л., Казакова А. Е., Пашенко А. С. Синтез из жидкой фазы изопараметрических твердых растворов AlGaInAsP на подложках фосфида индия и их свойства. *Неорганические материалы.* 2019;55(6): 573–581. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060010>
5. Васильев М. Г., Васильев А. М., Изотов А. Д., Шелякин А. А. Подготовка подложек фосфида индия для выращивания эпитаксиальных слоев. *Неорганические материалы.* 2018;54(11): 1174–1177. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110155>
6. Лешко А. Ю., Лютецкий А. В., Пихтин Н. А., Слипченко С. О., Соколова З. Н., Фетисова Н. В., Голикова Е. Г., Рябоштан Ю. А., Тарасов И. С. Мощные одномодовые лазерные диоды на основе квантово-размерных InGaAsP/InP-гетероструктур ( $\lambda = 1.3\text{--}1.6$  мкм). *Физика и техника полупроводников.* 2002;36(11): 1393–1399. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21323921>
7. Дикарева Н. В., Звонков Б. Н., Самарцев И. В., Некоркин С. М., Байдусь Н. В., Дубинов А. А. Лазерный GaAs-диод с волноводными квантовыми ямами InGaAs. *Физика и техника полупроводников.* 2019;53(12): 1718–1720. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.12.48633.9238>
8. Ладугин М. А., Гультиков Н. В., Мармалюк А. А., Коняев В. П., Соловьева А. В. Непрерывные лазерные диоды на основе эпитаксиально-интегрированных гетероструктур InGaAs/AlGaAs/GaAs. *Квантовая электроника.* 2019;49(10): 905–908. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41537643>
9. Журавлев К. С., Гишинский А. М., Чистохин И. Б., Валишева Н. А., Дмитриев Д. В., Торопов А. И., Аксенов М. С., Чиж А. Л., Микитчук К. Б. Мощные СВЧ-фотодиоды на основе гетероструктур InAlAs/InGaAs, синтезируемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии. *Журнал технической физики.* 2021;91(7): 1158–1163. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.07.50957.347-20>
10. Минтаиров С. А., Нахимович М. В., Салий Р. А., Шварц М. З., Калужный Н. А. Увеличение коэффициента полезного действия фотопреобразователей лазерного излучения диапазона 520–540 nm на основе гетероструктур GaInP/GaAs. *Письма в журнал технической физики.* 2021;(6): 29–31. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.06.50755.18619>
11. Жуков А. Е., Ковш А. Р. Полупроводниковые лазеры на основе квантовых точек для систем оптической связи. *Квантовая электроника.* 2008;38(5): 409–423. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23451550>
12. Мармалюк А. А., Иванов А. В., Курносков В. Д., Курносков К. В., Ладугин М. А., Лобинцов А. В., Падалица А. А., Романцевич В. И., Рябоштан Ю. Л., Сажошников С. М., Светогоров В. Н., Симаков В. А. Полупроводниковые лазеры на основе AlGaInAs/InP с повышенным электронным барьером. *Квантовая электроника.* 2019;49(6): 519–521. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=38487792>
13. Borda C., DuToit D., Duncan H., Nikles M. External pipeline leak detection based on fiber optic sensing for the kinesis 12"–16" and 16"–20" pipe-in-pipe system. External pipeline leak detection based on fiber optic sensing for the kinesis 12"–16" and 16"–20" pipe-in-pipe system. In: *Volume 1: Design and Construction; Environment; Pipeline Automation and Measurement. 10th International Pipeline Conference.* 2014;IPC2014–33375: V001T09A016. <https://doi.org/10.1115/ipc2014-33375>
14. Song J. H., Cho S. H., Han I. K., Hu Y., Heim P. J. S., Johnson F. G., Stone, D. R., Dagenais M. High-power broad-band superluminescent diode with low spectral modulation at 1.5- $\mu\text{m}$  wavelength. *IEEE Photonics Technology Letters.* 2000;12(7): 783–785. <https://doi.org/10.1109/68.853499>
15. Han I. C., Jaffe G. J. Evaluation of artifacts associated with macular spectral-domain optical coherence tomography. *Ophthalmology.* 2010;117(6): 1177–1174. <https://doi.org/10.1016/j.ophtha.2009.10.029>

16. Jiao Y. G., Nishiyama N., van der Tol J., van Engelen J., Pogoretskiy V., Reniers S., Abbas Kashi A., Wang Y., Calzadilla V. D., Spiegelberg M. Show InP membrane integrated photonics research. *Semiconductor Science and Technology*. 2021;36(1): 013001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abcadd>

17. Hou C. -C., Chen H. -M., Zhang J. -C., Zhuo N., Huang Y.-Q., Hogg R. A., Childs D. TD, Ning J. -Q., Wang Z.-G., Liu F. -Q., Zhang Z. -Y. Near-infrared and mid-infrared semiconductor broadband light emitters. *Light: Science & Applications*. 2018;(7): 17170. <https://doi.org/10.1038/lsa.2017.170>

18. Светиков В. В., Кононов М. А. Исследование лазерной генерации лазерного диода с широким полосковым контактом в асимметричном V-резонаторе со спектрально неселективным зеркалом обратной связи. *Квантовая электроника*. 2018;48(8): 706–710. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35659239>

19. Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Самсонов А. А., Томина Е. В., Андреев С. Ю. Синтез и свойства наноразмерных пленок, сформированных термоокисидированием  $MnO_2/InP$  под воздействием  $Mn_3(PO_4)_2$ . *Неорганические материалы*. 2019;55(9): 969–974. <https://doi.org/10.1134/s0002337x19090070>

20. Васильев М. Г., Изотов А. Д., Маренкин С. Ф., Шелякин А. А. Создание профилированных поверхностей на фосфиде индия для торцевых светоизлучающих приборов. *Неорганические материалы*. 2019;55(2): 143–147. <https://doi.org/10.1134/s0002337x19010172>

21. Suchikova Y. Porous indium phosphide: preparation and properties. In: Aliofkhaezai M., Makhlof A. (eds). *Handbook of Nanoelectrochemistry*. Springer, Cham.: 2015. p. 283–305. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15266-0_28)

### Информация об авторах:

*Васильев Михаил Григорьевич*, д. т. н., профессор, заведующий лабораторией полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: [mgvas@igic.ras.ru](mailto:mgvas@igic.ras.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4279-1707>.

*Васильев Антон Михайлович*, н. с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация e-mail: [toto71@bk.ru](mailto:toto71@bk.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9901-5856>.

*Изотов Александр Дмитриевич*, д. х. н., член-корреспондент РАН, гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: [izotov@igic.ras.ru](mailto:izotov@igic.ras.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4639-3415>.

*Костин Юрий Олегович*, к. т. н., с. н. с., Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: [temptelam@yandex.ru](mailto:temptelam@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8172-3988>.

*Шелякин Алексей Алексеевич*, к. т. н., с. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация, e-mail: [aleksscheliakin@gmail.com](mailto:aleksscheliakin@gmail.com). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0028-005X>.

*Поступила в редакцию 08.06.2021; одобрена после рецензирования 21.06.2021; принята к публикации 15.07.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.*