

«Гетероструктуры GaAs-AlGaAs для приборов персонализированной медицины»

Крюков В.Л.¹, Крюков Е.В.², Васильчиков А.С.¹

¹ООО «МеГа Эпитех» 248033, Россия, г. Калуга, 2й Академический проезд, д. 25
mega_epitech@elmatgroup.ru

²ООО «Эником» 248033, Россия, г. Калуга, 2й Академический проезд, д. 25
evgenii.kryukov@mail.ru

Аннотация

Проведены исследования совокупности технологических факторов, позволяющих получать специализированные гетероструктуры GaAs-GaAlAs с высокой мощностью излучения, малым отклонением длины волны электролюминесценции от номинального значения (не более ± 3 нм) и высокой стабильностью параметров в процессе эксплуатации, предназначенные для использования в приборах персонализированной медицины.

Ключевые слова: жидкофазная эпитаксия; гетероструктуры GaAs-GaAlAs; светоизлучающие диоды;

Человечество успешно входит в эпоху персональной диагностики и удаленного контроля состояния здоровья пациентов. Современный уровень приборов персонализированной медицины позволяет осуществлять круглосуточный удаленный мониторинг состояния пациентов в режиме реального времени, где бы они не находились. Одним из наиболее востребованных направлений является диагностика параметров крови.

В настоящее время ведущие зарубежные производители медицинской диагностической аппаратуры успешно производят неинвазивные приборы контроля концентрации кислорода в крови, ведут разработки и совершенствуют существующие конструкции инвазивных и неинвазивных приборов контроля содержания глюкозы в крови. В условиях пандемии COVID-19 показатель содержания кислорода в крови стал одним из важнейших критериев состояния пациентов, определяющих необходимость принятия экстренных мер, а портативный пульсоксиметр стал неотъемлемым аксессуаром как отделений интенсивной терапии, так и врачей скорой помощи.

Принцип работы неинвазивного пульсоксиметра основан на разнице уровня поглощения компонентами крови ИК-излучения разных длин волн [1]. В частности, связанный с кислородом гемоглобин (оксигемоглобин) HbO₂ больше поглощает волны инфракрасного диапазона (основное поглощение приходится на диапазон длин волны 880-940 нм), а не связанный с кислородом гемоглобин (дезоксигемоглобин) Hb больше поглощает волны красного диапазона (максимум поглощения приходится на длину волны 660 нм). При помещении тканей (мочка уха или палец) между широкополосным фотоприемником и двумя светоизлучающими диодами измерение разницы в поглощении на разных длинах волн позволяет вычислить концентрацию оксигемоглобина относительно общего содержания гемоглобина в крови.

Исследования взаимосвязи характеристик светодиодов и показателей точности измерения уровня сатурации пульсоксиметров показали, что светодиоды являются главным источником ошибки измерений. Точность датчика пульсоксиметра существенно зависит от величины отклонения реальных значений длины волны и мощности излучения светодиода от номинальных значений, заложенных в конструкции прибора, возникших как при производстве прибора, так и в процессе его эксплуатации, вследствие эффекта деградации. При этом, что особенно важно, отклонения значения длины волны светодиода от номинального наиболее критично влияют на точность измерения по мере понижения показателя насыщения крови кислородом. Как показали оценки влияния характеристик светодиодов на точность измерения, при пороговом для пациента показателе насыщения гемоглобина 80% отклонение длины волны излучения светодиодов от номинала на 4 нм может приводить к ошибке измерения в 7% [2]. В условиях пандемии подобная неточность может создать реальную угрозу для жизни пациента. Поэтому, к материалам для светодиодов, используемым в персонализированной медицине предъявляются все более жесткие требования как по прецизионности эксплуатационных параметров, так и по их долговременной стабильности. Для приборов персонализированной медицины, и в частности – для оксиметров, необходим специализированный излучающий материал – гетероэпитаксиальные структуры GaAs-GaAlAs с минимальным отклонением длины волны в максимуме электролюминесценции от номинального значения, не превышающего 3 нм и высокой долговременной стабильностью параметров. При этом, гетероструктуры, произведенные в рамках стандартной эпитаксиальной технологии, характеризуются типичным отклонением длины волны излучения от номинального значения в 10 нм, а проблема поставки требуемого материала с малым разбросом длин волн решается, в этом случае, только путем разбраковки выращенных гетероструктур.

Разработка специализированных гетероструктур GaAs-GaAlAs с высокой мощностью излучения, малым отклонением длины волны электролюминесценции от номинального значения (не превышающим ± 3 нм) и высокой стабильностью параметров в процессе эксплуатации позволит существенно повысить достоверность, точность и надежность контроля основных параметров диагностики крови. Этой актуальной задаче и посвящена настоящая работа.

В настоящее время для приборов персонализированной медицины применяются так называемые многопроходные двойные гетероструктуры (МП ДГС), конструкция которых обеспечивает получение максимальной мощности излучения. Многопроходная гетероструктура, представляет собой двойную гетероструктуру, активная область которой заключена между двумя широкозонными эмиттерами, прозрачными

для выводимого излучения, а поглощающая свет подложка при этом удаляется [3]. В такой структуре фотоны, отразившиеся от поверхности внутрь кристалла, после многократных отражений вносят свой вклад в выходящее излучение, а не поглощаются в подложке. При этом дополнительных потерь фотонов на поглощение в активной области практически нет вследствие их переизлучения с внутренним квантовым выходом приближающимся к 100%. Этот эффект приводит к резкому росту внешнего квантового выхода, в результате чего квантовая эффективность МП ДГС может быть в 5 раз выше, чем в классической ДГС. Схематичное изображение конструкции МП ДГС показано на рисунке 1.

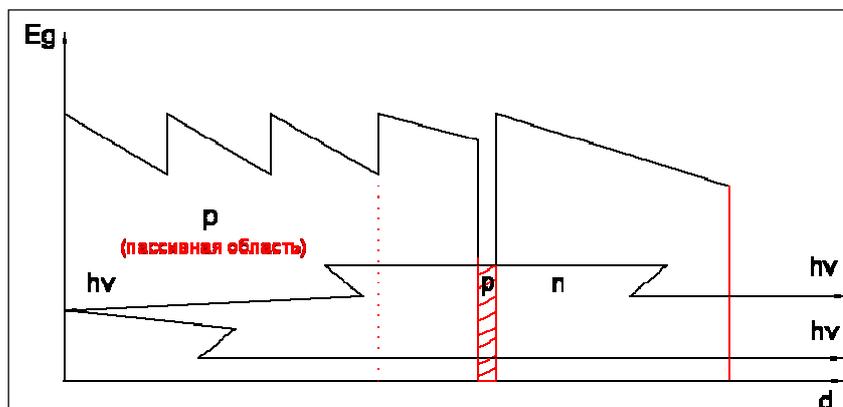


Рисунок 1 – Конструкция многопроходной гетероструктуры.

В рамках настоящей работы, выращивание гетероструктур GaAs-AlGaAs проводилась на установке жидкофазной эпитаксии «Аргал». Процесс проводился в атмосфере водорода с точкой росы -80°C . В качестве ростового устройства применялась графитовая кассета прокачного типа с последовательной сменой растворов-расплавов в тонком вертикальном зазоре между подложками. Рост слоев проходил при температуре начала кристаллизации $980-1050^{\circ}\text{C}$ с последующим принудительным охлаждением системы со скоростью $0.2-1.5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до заданной температуры. Затем эпитаксия прерывалась с использованием технологии заливочного слоя [4]. После эпитаксиального наращивания гетероструктуры отмывались от галлия методом ультразвуковой очистки. Для исследования основных электрофизических характеристик гетероструктур методом фотолитографии были изготовлены тестовые меза-элементы площадью 0.4 мм^2 . Проводились измерения оптической мощности излучения при токе 20 мА и длины волны излучения в максимуме спектра электролюминесценции при токе 5 мА . Исследования устойчивости гетероструктур к деградации проводились на излучающих чипах размером $250 \times 250\text{ мкм}$, которые были изготовлены по стандартному маршруту получения кристаллов.

Особенностью гетероструктур для светодиодов является достаточно широкий спектр излучения, что создает проблему обеспечения заданной длины волны излучения в максимуме спектра электролюминесценции. Кроме того, этот параметр весьма чувствителен к составу активной излучательной области. Выращивание активной области в двойной гетероструктуре всегда проводится после формирования слоев с более высоким содержанием алюминия. В процессе смены растворов-расплавов происходит перенос избыточного алюминия из предыдущего раствора-расплава в ростовой зазор, локально меняющий эффективный состав раствора-расплава, рассчитанный для активной области. Все это приводит к отклонению длины волны излучения от заданного значения, а также к неоднородности значений этого параметра по площади структуры. В настоящей работе для стабилизации длины волны излучения как по абсолютному значению, так и по величине отклонения от номинала был использован метод двукратной смены растворов-расплавов при формировании активной области. Такой технологический прием позволил значительно снизить перенос избыточного алюминия из предыдущего раствора-расплава за счет последовательного удаления этого компонента из ростового зазора. В результате удалось уменьшить величину разброса длины волны излучения до значений $2-3\text{ нм}$. Данные измерений длины волны излучения по площади пластины для вариантов одинарной и двойной смены растворов-расплавов представлены в таблице 1.

Сравнительные гистограммы распределения отклонения длины волны излучения от номинального значения 660 нм на меза-диодах товарной партии гетероструктур при использовании режимов однократной и двукратной смены растворов-расплавов при формировании активной области приведены на рисунке 2 а) и б).

В ходе дальнейших экспериментов было установлено, что толщина активной области оказывает значительное влияние на величину выходной мощности излучения. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3. Оптимальная толщина активной области, при которой достигаются максимальные мощности излучения, зависит от номинала длины волны излучения и составляет:

- для структур с $\lambda = 660\text{ нм}$ - 1.4 мкм ;
- для структур с $\lambda = 800\text{ нм}$ - 1.0 мкм ;
- для структур с $\lambda = 900\text{ нм}$ - 1.2 мкм ;

Таблица 1. Значения длины волны излучения в зависимости от режима смены растворов-расплавов.

Номинальное значение длины волны λ_0 , нм	Режим смены растворов-расплавов	Значение длины волны излучения на меза-элементах λ_n , нм					Среднее отклонение от номинала, нм	Наибольшее отклонение от номинала, нм
		λ_1 , нм	λ_2 , нм	λ_3 , нм	λ_4 , нм	λ_5 , нм		
660	Одиарный	669	666	658	668	662	-4,6	-9,0
	Двукратный	663	662	659	662	660	-1,2	-3,0
800	Одиарный	812	808	805	808	807	-8,0	-12,0
	Двукратный	802	802	801	802	800	-1,4	-2,0
900	Одиарный	910	906	902	907	905	-6,0	-10,0
	Двукратный	903	901	900	901	902	-1,4	-3,0

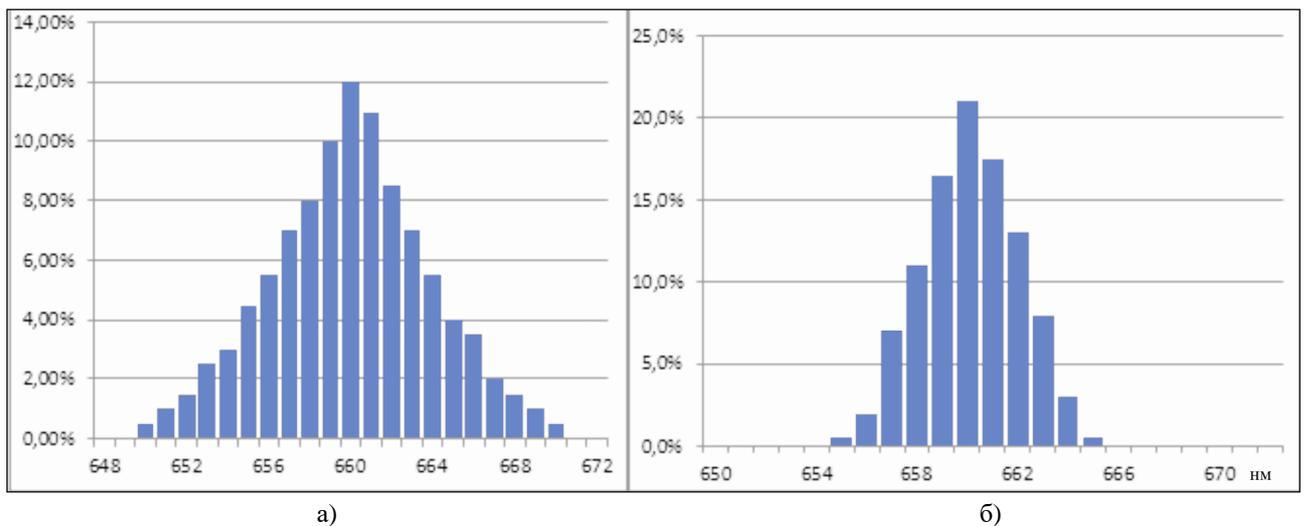


Рисунок 2. - Распределение отклонения длины волны излучения от номинального значения 660 нм на меза-диодах товарной партии гетероструктур при использовании режимов однократной - а) и двукратной – б) смены растворов-расплавов при формировании активной области

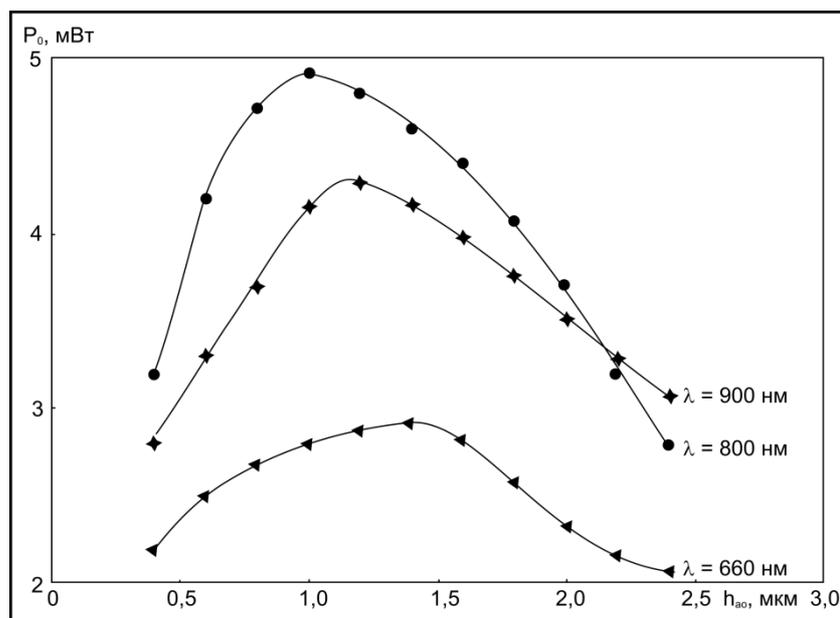


Рисунок 3 - Зависимость мощности излучения P_0 от толщины активной области h_{ao} для гетероструктур с длиной волны излучения 660,810 и 900 нм.

Дополнительно с целью повышения мощности оптического излучения был использован метод геттерирования фоновых примесей при введении в раствор-расплав редкоземельных элементов (РЗЭ). В настоящей работе использовался иттербий, совмещающий удобство в работе и высокую эффективность очистки растворов-

расплавов [5]. Особенностью поведения РЗЭ при выращивании эпитаксиальных слоев в системе GaAs-AlGaAs методом ЖФЭ является склонность этих элементов к образованию второй фазы, что приводит к возникновению различного вида дефектов в эпитаксиальных слоях [6]. Поэтому важной задачей являлось определение допустимого уровня легирования иттербием.

В ходе экспериментов было установлено, что при увеличении концентрации иттербия в растворе-расплаве активной области происходит монотонный рост мощности излучения. Однако, при достижении значений концентрации 0,35 ат.%. начинается интенсивный процесс дефектообразования. Характерный вид поверхности с дефектами представлен на рисунке 4.

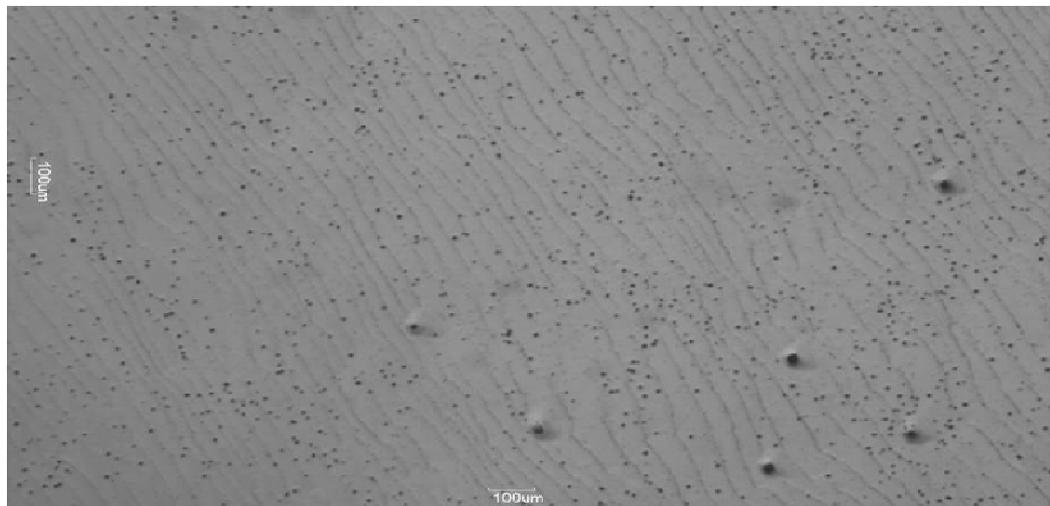


Рисунок 4. - Изображение поверхности гетероструктуры легированной Yb с концентрацией 0,35 ат.% в растворе-расплаве.

Таким образом, с учетом необходимого технологического запаса, в качестве оптимального значения была выбрана концентрация иттербия на уровне 0.3 ат.%. При добавлении иттербия в такой концентрации в раствор-расплав при сохранении высокого качества поверхности наблюдался заметный рост мощности для всех трех типов исследуемых структур:

- для структур с $l = 660\text{нм}$ - в среднем на 11%;
- для структур с $l = 800\text{нм}$ - в среднем на 16%;
- для структур с $l = 900\text{нм}$ - в среднем на 14%.

Рост мощности связан со снижением концентрации центров безызлучательной рекомбинации. Одновременно, с увеличением мощности излучения при введении иттербия в раствор-расплав, наблюдалось улучшение долговременной устойчивости гетероструктур. Данные процесса деградации представлены на рисунке 5 (кривая с).

В ходе выполнения работы было исследовано влияние структурного совершенства гетероструктур на процессы деградации. Уровень структурных дефектов в эпитаксиальных слоях гетероструктур GaAs-AlGaAs определяют дислокации, основным источником которых являются исходные подложки арсенида галлия. Дислокационная структура подложек принципиальным образом влияет на содержание и распределение дислокаций в эпитаксиальных слоях, особенно в начальной стадии формирования слоя из-за прорастания дислокаций из подложки в слой. Для определения влияния метода выращивания монокристаллов арсенида галлия на процессы дефектообразования в эпитаксиальных слоях излучающих гетероструктур были использованы исходные подложки, изготовленные из монокристаллов, полученных двумя основными методами выращивания, применяемыми в технологии арсенида галлия. Для первого типа подложек был использован слиток, выращенный методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава (Liquid Encapsulated Czochralski — LEC), а для второго типа - слиток, выращенный методом вертикальной направленной кристаллизации (Vertical Gradient Freeze — VGF). Основное отличие слитков было связано с разными значениями плотности дислокаций (N_d). Так, для слитка LEC значение N_d составило $(2-4) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, а для слитка VGF было на порядок величины ниже - $(2-5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Испытания на устойчивость к деградации проводили при установленном рабочем токе 20 мА в течение 1000 ч. Результаты испытаний представлены на рисунке 5. Как можно видеть, высокая плотность дислокаций существенно снижает устойчивость гетероструктур к деградации в процессе эксплуатации. По результатам проведенных испытаний можно сделать вывод о целесообразности использования подложек GaAs из монокристаллов VGF для выращивания гетероструктур, устойчивых к процессу деградации мощности оптического излучения со временем.

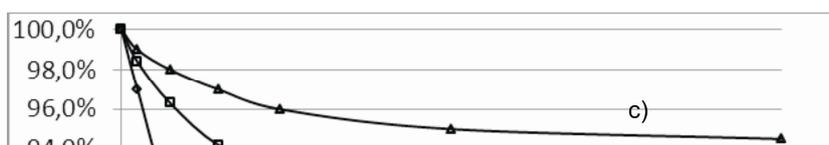


Рисунок 5. - Зависимость уровня деградации оптической мощности излучения от времени наработки для гетероструктур с длиной волны излучения 660 нм, выращенных на подложках LEC — кривая а), VGF — кривая б) и с применением геттерирования Yb — кривая с).

Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований был установлен комплекс технологических факторов, критически важных с точки зрения получения специализированных гетероструктур GaAs-GaAlAs с набором параметров, соответствующих требованиям приборов персонализированной медицины, включающий в себя:

- использование метода двукратной смены растворов-расплавов при формировании активной области;
- геттерирование фоновых примесей в растворе-расплаве иттербием;
- выбор оптимальной толщины активной области;
- использование исходных подложек арсенида галлия, выращенных методом VGF.

Практическая реализация полученных результатов позволила снизить величину отклонения длины волны излучения от номинального с ± 8 нм до ± 3 нм как по площади гетероструктур, так и в товарной партии, увеличить мощность излучения в зависимости от типа гетероструктуры на 11-16%, и повысить уровень устойчивости к деградации оптической мощности излучения при 1000-часовой наработке до уровня 94-97% при исходном значении 82-89%.

Литература:

1. Рогаткин Д.А. Физические основы оптической оксиметрии/ Рогаткин Д.А.// Медицинская физика — 2012 — №2 — С. 97-114
2. Clinical Impact of LED Performance in Pulse Oximetry / Electrode Company Ltd.// http://www.electro.co.uk/pdfs/clinical_implications.pdf
3. Алферов Ж.И., Агафонов В.Г., Гарбузов Д.З. Многопроходные гетероструктуры. II. Внешний квантовый выход излучения / Алферов Ж.И [и др.]// ФТП — 1976 — т.10 — вып.8 — С.1497-1506
4. Крюков В.Л., Крюков Е.В., Меерович Л.А., Николаенко А.М., Стрельченко С.С., Титивкин К.А. Способ получения многослойных гетероэпитаксиальных структур в системе AlGaAs методом жидкофазной эпитаксии // Патент РФ №2639263. 2017. Бюл. №35
5. Grym J., Prochazkova O. Role of rare-earth elements in the technology of III-V semiconductors prepared by liquid phase epitaxy/ Grym J., Prochazkova O. // Semiconductor Technologies — InTech — 2010 — S. 297-320.
6. Курковский С. И., Сыворотка Н. Я. Свойства эпитаксиальных слоев GaAs, легированных редкоземельными элементами/ Курковский С. И., Сыворотка Н. Я.// Технология и конструирование в электронной аппаратуре — 2007 — №2 — С. 47-51