

## Фотолуминесцентные свойства высоколегированных гетероструктур на основе твердых растворов $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$

© П.В. Середин<sup>1</sup>, Э.П. Домашевская<sup>1</sup>, В.Е. Терновая<sup>1</sup>, И.Н. Арсентьев<sup>2</sup>, Д.А. Винокуров<sup>2</sup>, И.С. Тарасов<sup>2</sup>, Т. Prutskij<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Mexico

E-mail: paul@phys.vsu.ru, arsentyev@mail.ioffe.ru

Установлено, что в спектрах фотолуминесценции высоколегированных гетероструктур на основе твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$ , наблюдается гашение основных экситонных полос тройных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  и возникновение других максимумов. Гашение основных экситонных полос может быть связано как с образованием DX-центров, так и с изменением характера зонной структуры четверных твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$ .

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-02-31003 и 12-02-33040.

### 1. Введение

За последние несколько лет разработка новых методов легирования [1], включающих точный контроль уровня легирования [2] и новые способы реактивации примесей [3,4], привела к значительному улучшению качества эпитаксиальных слоев и, как следствие, расширила сферу их применения в электронной промышленности [5,6]. Основными легирующими примесями в  $A_3B_5$  являются углерод и кремний. Однако, несмотря на частое использование и высокую степень изученности их поведения в качестве примесей, перед исследователями стоит ряд неразрешенных проблем, порожденных их использованием [7–10].

Известно, что легирующие примеси, не расположенные в Периодической таблице вблизи атомов основной решетки, могут встраиваться в твердые растворы  $A_3B_5$  в виде глубокого уровня. Междоузельные примеси и комплексы также могут образовывать глубокие центры. Влияние глубоких примесей, таких как золото и платина, используется для уменьшения времени жизни основных носителей заряда в быстродействующих приборах, например тиристорах [11]. Кроме того, глубокие центры используются для примесного фотовозбуждения в фотопроводниках и инфракрасных детекторах [12]. Для светоизлучающих диодов квантовая эффективность в непрямозонных полупроводниках, таких как GaP, сильно повышается за счет примеси замещения (азота), которая изоэлектронна с фосфором. Поведение примесей в виде глубоких уровней с дефектом (DX-центры) сильно подвержено влиянию локальных взаимодействий этих центров с окружающими атомами кристалла.

В ряде теоретических работ показано, что рассчитанные структуры с DX-центрами существуют при очень большой, зависящей от легирования релаксации решет-

ки, возникающей при разрыве связей донор–кристалл. Это структурное изменение включает донорную примесь IV группы (тот же Si), движущуюся из замещенного узла Ga в почти междоузельное состояние. Такое положение атома в решетке  $GaAs$  или  $Al_xGa_{1-x}As$  должно меньше сказываться на изменении ее параметра. Однако такая конфигурация должна быть стабилизирована по отношению к соседям только за счет захвата лишнего электрона, и ее зарядовое состояние однократно отрицательно и может быть образовано согласно реакции  $2d^0 \rightarrow d^+ + DX$ .

Величины энергий активации глубоких уровней, т.е. энергий, необходимых для того, чтобы перевести электрон с донорного уровня в зону проводимости, лежат в широком диапазоне и зависят от состава твердого раствора, метода его выращивания и главным образом от концентрации легирующей примеси, ее типа и способа легирования. Так, для твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  с  $x = 0.32$ , легированного Si, DX-центры имеют энергию активации от 50 до 300 meV [13], однако сообщается, что при увеличении планарной концентрации легирующей примеси кремния свыше  $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  энергия активации может возрасти до 500 meV [14].

В наших предыдущих работах [15–17] уже сообщалось об обнаружении и изучении влияния высоких концентраций кремния на релаксацию кристаллической решетки в МОС-гидридных гетероструктурах  $Al_xGa_{1-x}As:Si/GaAs(100)$  (полученных при эпитаксиальном росте из газовой фазы путем разложения металлорганических соединений (МОС)). Было показано, что при концентрациях кремния в  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$  на уровне долей атомного процента можно предполагать образование не только антиструктурных дефектов типа  $Ga_{As}$ , но и более сложных дефектов и комплексов, таких как DX-центры кремния.

Изменение стехиометрии в случае образования глубоких уровней и более сложных дефектов и комплексов в твердом растворе  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$  сопровождается либо разрывом связи донор–кристалл и смещением атома донора, либо изменением длин связей в кристаллической решетке. Уменьшение параметра твердого раствора должно проявиться в энергетических характеристиках материала и найти отражение в спектрах фотолюминесценции. Поэтому целью настоящей работы является исследование фотолюминесцентных свойств высоколегированных эпитаксиальных гетероструктур на основе твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y$ .

## 2. Объекты и методы исследования

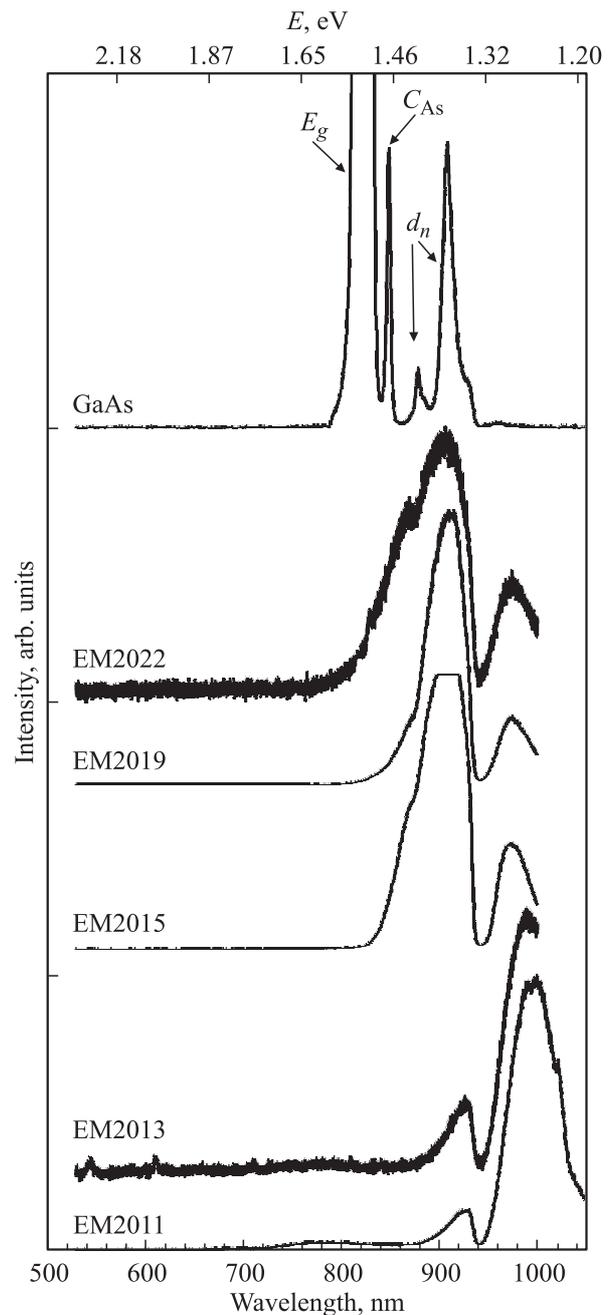
Образцы представляли собой высоколегированные эпитаксиальные структуры  $(\text{GaAs})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$  и  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$ , выращенные для создания туннельного перехода на установке МОС-гидридной эпитаксии „EMCORE GS 3/100“ в вертикальном реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя. Температура подложкодержателя варьировалась в пределах  $650\text{--}750^\circ\text{C}$ , давление в реакторе составляло 77 Торр, скорость вращения подложкодержателя  $1000\text{ min}^{-1}$ . В качестве исходных реагентов использовались триметил галлия  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ , триметил алюминия  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  и арсин  $\text{AsH}_3$ . Источником легирующего элемента кремния служил дисилан  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Толщина и состав выращиваемых слоев, а также значения потока дисилана для исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Спектры фотолюминесценции были получены от поверхности образцов по стандартной методике на основе монохроматора TRIAX550 и охлаждаемого жидким азотом GPC-детектора. Возбуждение спектров фотолюминесценции производили аргоновым лазером с длиной волны  $514.5\text{ nm}$ . Для фокусировки на поверхности использовался  $10\times$  объектив.

## 3. Фотолюминесцентная спектроскопия гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$

Спектры фотолюминесценции некоторых из исследуемых образцов, приведенные на рисунке, были получены при температуре  $\sim 10\text{ K}$  в области  $500\text{--}1100\text{ nm}$ . Энергии эмиссионных пиков в спектрах фотолюминесценции гетероструктур  $(\text{GaAs})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$  и  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$  приведены в табл. 2.

Как видно из экспериментальных данных, эмиссия от подложки GaAs представляет собой высокоинтенсивный пик с энергией  $E_g = 1.519\text{ eV}$ , что хорошо согласуется с литературными данными для низкотемпературных измерений [18]. Кроме того, спектр фотолюминесценции подложки содержит еще три эмиссионных максимума,



Экспериментальные спектры фотолюминесценции гетероструктур образцов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$  при  $T = 10\text{ K}$ . GaAs — подложка, EM2011 —  $(\text{GaAs})_{0.984}\text{Si}_{0.016}$ , EM2013 —  $(\text{GaAs})_{0.992}\text{Si}_{0.008}$ , EM2015 —  $(\text{Al}_{0.24}\text{Ga}_{0.76}\text{As})_{0.986}\text{Si}_{0.014}$ , EM2019 —  $(\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As})_{0.989}\text{Si}_{0.011}$ , EM2022 —  $(\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As})_{0.993}\text{Si}_{0.007}$ .

интенсивность которых на два порядка меньше интенсивности эпитаксиальной пленки. Первый пик с энергией  $\sim 1.497\text{ eV}$ , обозначенный  $C_{\text{As}}$ , в соответствии с [18] представляет переходы из зоны проводимости на уровни мелких акцепторов, образованные атомами примесей. Максимумы с энергиями  $1.414$  и  $1.368\text{ eV}$ , обозначенные как  $d_n$ , могут быть соотнесены с образованием сложных дефектов и комплексов в GaAs.

**Таблица 1.** Состав и параметры исследованных гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As:GaAs(100)$ 

Номер образца	Состав	Температура роста, °C	Поток, $Si_2H_6, cm^3/min$	Холловская концентрация, $cm^{-3}$
EM2011	$(GaAs)_{0.984}Si_{0.016}$	650	400	$2.7 \cdot 10^{17}$
EM2013	$(GaAs)_{0.992}Si_{0.008}$	750	100	$3.9 \cdot 10^{18}$
EM2015	$(Al_{0.24}Ga_{0.76}As)_{0.986}Si_{0.014}$	750	400	$3.3 \cdot 10^{17}$
EM2019	$(Al_{0.22}Ga_{0.78}As)_{0.989}Si_{0.011}$	650	400	$1.9 \cdot 10^{16}$
EM2022	$(Al_{0.35}Ga_{0.65}As)_{0.993}Si_{0.007}$	650	400	$1.5 \cdot 10^{16}$

**Таблица 2.** Энергии пиков эмиссии в спектрах фотолюминесценции гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As:GaAs(100)$ 

Образец	Эмиссионные полосы, nm/eV				
Подложка GaAs	818/1.52	830/1.50	879/1.41	908/1.37	—
EM2011	—	—	—	920/1.35	998/1.25
$((GaAs)_{0.984}Si_{0.016})$					
EM2013	—	—	—	920/1.35	988/1.26
$((GaAs)_{0.992}Si_{0.008})$					
EM2015	—	—	878/1.42	911/1.36	977/1.27
$(Al_{0.24}Ga_{0.76}As)_{0.986}Si_{0.014}$					
EM2019	—	—	870/1.43	907/1.37	977/1.27
$(Al_{0.22}Ga_{0.78}As)_{0.989}Si_{0.011}$					
EM2022	—	—	863/1.44	905/1.37	982/1.27
$(Al_{0.35}Ga_{0.65}As)_{0.993}Si_{0.007}$					

Спектры фотолюминесценции образцов EM2011 и EM2013 (см. рисунок), представляющих собой легированные кремнием гомоэпитаксиальные структуры  $(GaAs)_{1-y}Si_y/GaAs(100)$ , содержат две эмиссионные полосы с энергиями, локализованными около  $E_1 \sim 1.35$  eV и  $E_2 = 1.25$  eV. Эксперимент показывает, что для образца EM2011 с большим содержанием кремния в эпитаксиальном слое GaAs, чем у EM2013, происходит смещение эмиссионных полос в высокоэнергетическую область на 0.01 eV. Однако в спектрах обоих образцов отсутствует основная эмиссионная полоса от GaAs, поскольку эпитаксиальный слой представляет собой тройной твердый раствор кремния в GaAs, т.е.  $(GaAs)_{1-y}Si_y$ .

Аналогично случаю гомоэпитаксиальных образцов спектры фотолюминесценции образцов гетероструктур  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y/GaAs(100)$  с концентрацией Al  $x \sim 0.25$  (образцы EM2015 и EM2019) и образец с  $x \sim 0.40$  (EM2022) не содержат фотолюминесценции с энергией  $\sim 2.03$  eV, соотносимой с эмиссией от твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$ , которая должна быть локализована в области 550–700 nm.

Обзор литературы по исследованиям твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$  показывает [14,18,19], что при уровне легирования  $n_{Si} \sim 0.01$  at.% в структуре твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$  могут возникать глубокие DX-центры с энергией активации 1.63 eV. Однако в этом случае в спектрах фотолюминесценции наблюдалась основная высокоинтенсивная экситонная полоса эмиссии от твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  в области энергий  $\sim 2.00$  eV. В то же время рас-

четы, приведенные в [14], показывают, что с увеличением концентрации кремния в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}As$  свыше  $1 \cdot 10^{20} cm^{-3}$  ( $n_{Si} \sim 1$  at.%), т.е. фактически при образовании четверного твердого раствора  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$ , возможно образование глубоких уровней в запрещенной зоне, расположенных ниже потолка зоны проводимости на величину порядка 500 meV. Это означает, что для твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$  с  $x \sim 0.20-0.40$  в спектрах фотолюминесценции будут наблюдаться эмиссионные полосы с энергиями в диапазоне 1.2–1.4 eV, что согласуется с нашими экспериментальными данными.

Гашение основных экситонных полос в спектрах фотолюминесценции гетероструктур, легированных высокими концентрациями кремния, может быть связано как с образованием глубоких уровней, оптические переходы с которых более выгодны, чем переход зона–зона (т.е. возникновение основной экситонной полосы фотолюминесценции), так и с тем, что, как уже сообщалось ранее, тетрагональное сжатие в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}As$  должно привести к изменению зонной структуры [20]. Исходя из полученных экспериментальных данных в случае образования четверного твердого раствора  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$ , выращенного на GaAs(100), по данным рентгеновской дифракции (см. [16]) мы наблюдаем высокую степень дисторсии у эпитаксиальной пленки в направлении роста (тетрагональные искажения), что, возможно, приводит к изменению характера зонной структуры и отсутствию разрешенных для  $Al_xGa_{1-x}As$  оптических переходов зона–зона.

#### 4. Обсуждение результатов исследований высоколегированных гетероструктур на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$

Совместный анализ экспериментальных данных, полученных в наших предыдущих работах методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии на отражение, элементного микроанализа, холловских измерений, и результатов моделирования технологических условий [15,16], а также результатов фотолюминесцентной спектроскопии позволяет сделать некоторые выводы о влиянии легирования кремнием на гомоэпитаксиальные структуры  $(\text{GaAs})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$  и гетероструктуры  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$  с различным содержанием алюминия в твердом растворе и легирующего элемента Si.

Образование твердых растворов с кремнием в высоколегированных гомоэпитаксиальных слоях гетероструктур  $(\text{GaAs})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$  приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки эпитаксиального слоя и отрицательной величине рассогласования с параметром монокристаллической подложки  $\Delta a < 0$  [16]. Образование тройного твердого раствора с кремнием GaAs–Si и изменение параметров решетки приводят к уменьшению величины запрещенной зоны (1.35 eV).

Такой же высокий уровень легирования кремнием эпитаксиальных слоев в гетероструктурах  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$  с образованием четверных твердых растворов ведет к уменьшению параметров кристаллической решетки эпитаксиального слоя относительно неупорядоченных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , но в то же время не вызывает существенных напряжений кристаллической решетки, о чем свидетельствуют сравнимые значения полуширин дифракционных  $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублетов от твердых растворов и монокристаллической подложки GaAs(100) [16].

Образование четверных твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y$  приводит к изменению оптических свойств гетероструктур в ИК-области спектра [15,16]. Наблюдается появление дополнительных колебаний в спектрах почти всех образцов гетероструктур  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y/\text{GaAs}(100)$ , связанных с возникновением в твердом растворе сложных дефектов с участием Si.

В спектрах фотолюминесценции при образовании четверного твердого раствора с кремнием  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y$  в эпитаксиальных слоях наблюдается гашение основных экситонных полос тройных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и возникновение других максимумов. Гашение основных экситонных полос может быть связано как с образованием DX-центров, так и с изменением характера зонной структуры четверных твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y$ .

#### 5. Заключение

Итак, образование четверных твердых растворов с кремнием  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y$  приводит к изменению

как структурных, так и оптических свойств гетероструктур. Гашение основных экситонных полос тройных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и возникновение других максимумов связано как с образованием глубоких дефектных уровней — DX-центров, так и с изменением характера зонной структуры четверных твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y$ .

Авторы благодарят KNMF (Карлсруэ, Германия) за предоставленный доступ к научному оборудованию, а также X. Ляйсте за помощь в использовании оборудования Лаборатории методов анализа тонких пленок.

#### Список литературы

- [1] K. Uchida, S. Bhunia, N. Sugiyama, M. Furiya, M. Katoh, S. Nozaki, H. Morisaki. *J. Cryst. Growth* **248**, 124 (2003).
- [2] M. Longo, R. Magnanini, A. Parisini, L. Tarricone, A. Carbognani, C. Bocchi, E. Gombia. *J. Cryst. Growth* **248** 119 (2003).
- [3] J. Mimila-Arroyo, S.W. Brand. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1164 (2000).
- [4] C. Monier, A.G. Baca, S.Z. Sun, E. Armour, F. Newman, H.Q. Hou. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2103 (2002).
- [5] T. Takamoto, T. Agui, E. Ikeda. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **66**, 511 (2001).
- [6] P.V. Bulaev, A.A. Marmakyuk, A.A. Padalitsa, D.B. Nikitin, I.D. Zalevsky, V.A. Kapitonov, D.N. Nikolaev, N.A. Pikhtin, A.V. Lyutetskiy, I.S. Tarasov. *J. Cryst. Growth* **248**, 114 (2003).
- [7] П.В. Середин, А.В. Глотов, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов. *ФТП* **43**, 1654 (2009).
- [8] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Physica B* **405**, 2694 (2010).
- [9] П.В. Середин, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич. *ФТП* **47**, 9 (2013).
- [10] П.В. Середин, А.В. Глотов, Э.П. Домашевская, И.К. Арсентьев, Д.А. Винокуров, И.С. Тарасов, И.А. Журбина. *ФТП* **44**, 194 (2010).
- [11] K.P. Lisiak, A.G. Milnes. *J. Appl. Phys.* **46**, 5229 (1975).
- [12] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, N.Y. (1981). P. 832.
- [13] S. Ghosh, V. Kumar. *Phys. Rev. B* **55**, 4042 (1997).
- [14] H. Mejri, A. Selmi, H. Maaref, J.C. Bourgoin. *J. Appl. Phys.* **69**, 4060 (1991).
- [15] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Physica B* **405**, 4607 (2011).
- [16] П.В. Середин, А.В. Глотов, В.Е. Терновая, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Л.С. Вавилова, И.С. Тарасов. *ФТП* **45**, 1489 (2011).
- [17] П.В. Середин. *Конденсированные среды и межфазные границы* **12**, 258 (2010).
- [18] J. Kundrotas, A. Čerškus, V. Nargelienė, A. Sužiedėlis, S. Ašmontas, J. Gradauskas, A. Johannessen, E. Johannessen, V. Umansky. *J. Appl. Phys.* **108**, 063 522 (2010).
- [19] E. Munoz Merino. DX centers: Donors in AlGaAs and related compounds. V. 108. *Defect and diffusion forum. Trans Tech. Publ., Ltd.* (1994). P. 186.
- [20] S. Laref, S. Meçabih, B. Abbar, B. Bouhafis, A. Laref. *Physica B* **396**, 169 (2007).