

Структурные и оптические свойства высоколегированных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y : Mg$, полученных методом МОС-гидридной эпитаксии

© П.В. Середин[†], А.С. Леньшин[†], А.В. Готов[†], И.Н. Арсентьев^{*†}, Д.А. Винокуров^{*},
И.С. Тарасов^{*}, Т. Prutskij[‡], Н. Leiste^{*}, М. Rinke^{*}

[†] Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
3417, Col San Miguel Hueyotlipan,
72050 Puebla, Pue., Mexico

^{*} Karlsruhe Nano Micro Facility,
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

(Получена 2 декабря 2013 г. Принята к печати 23 декабря 2013 г.)

Методами высокоразрешающей рентгеновской дифракции, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии изучены структурные, оптические и энергетические свойства твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y : Mg$, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии. Показано, что введение примеси магния в четырехкомпонентный твердый раствор обеспечивает высокую концентрацию носителей заряда. Уменьшение температуры роста приводит к снижению концентрации носителей заряда в пленках, легированных магнием с малым потоком газа-носителя акцепторной примеси, в то время как повышение потока приводит к возрастанию концентрации акцепторной примеси, что отражается на характере спектров фотолюминесценции.

1. Введение

Чтобы обеспечить высокую производительность оптоэлектронных устройств на основе многокомпонентных твердых растворов полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, необходимы не только полное представление о структурных, оптических и энергетических свойствах материалов, используемых для создания гетеропары, но и понимание процессов и законов легирования эпитаксиальных твердых растворов акцепторными и донорными примесями, которые вводятся в полупроводниковый слой с целью контролируемого управления типом проводимости, а также целым рядом электрооптических свойств [1–5].

Использование для конструирования оптоэлектронных систем на основе многокомпонентных твердых растворов, обладающих дополнительными степенями свободы относительно классических материалов, позволяет получать гетероструктуры с требуемыми характеристиками. Появляется возможность не только варьировать ширину запрещенной зоны, находясь в области прямозонных составов, но и в достаточно широких пределах составов согласовывать слои по периоду решетки и коэффициенту температурного расширения [6].

На сегодняшний день уже известно, что на основе многокомпонентных твердых растворов $A^{III}B^V$ могут быть получены лазерные диоды, исключаящие необ-

ходимость контроля их рабочей температуры вплоть до 150°C, а сформированные на основе сложных полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ нанопровода, обладающие низкой плотностью поверхностных состояний, могут быть использованы для интеграции $A^{III}B^V-Si$ [7].

Несколько десятилетий назад Ж.И. Алфёров и др. показали, что конкуренцию твердым растворам $Al_xGa_{1-x}As$ может составить четверная система $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ [8]. В нашей предыдущей работе [9] было показано, что введение малых концентраций фосфора в слои $Al_xGa_{1-x}As$ позволяет получить гетероструктуры с минимальными внутренними напряжениями кристаллических решеток, а также обеспечить эффективный отвод тепла при высоких токах накачки и, как следствие, увеличить выходную мощность лазерного диода на основе четверного твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ [7,10]. Увеличение содержания фосфора в твердом растворе должно привести к замедлению процессов окисления на поверхности эпитаксиальной пленки и повышению энергии активации окисления [11].

Кроме того, хорошо известно, что основными легирующими примесями в $A^{III}B^V$ являются углерод и кремний. Однако, несмотря на то что в последние годы разработаны новые методы легирования [12], включающие точный контроль уровня легирования [13] и новые способы реактивации примесей [14,15], а также несмотря на высокую степень изученности поведения различных элементов в качестве примесей в широком диапазоне концентраций, перед исследователями стоит целый ряд неразрешенных проблем, порожденных их

[†] E-mail: paul@phys.vsu.ru

^{*†} E-mail: arsentev@mail.ioffe.ru

[‡] E-mail: prutskiy@yahoo.com

Таблица 1. Состав и условия роста слоев твердого раствора на подложке GaAs(100)

Образец	Состав	Температура роста, °С	Поток Mg(C ₅ H ₅) ₂ , см ³ /мин	Концентрация носителей, см ⁻³	As/P
EM2350	GaAs	800		3.6 · 10 ¹⁶	
EM2346	Al _{0.30} Ga _{0.70} As	800		3.1 · 10 ¹⁶	
EM2439	Al _{0.25} Ga _{0.75} As:Mg	700	5	1.7 · 10 ¹⁵	
EM2448	Al _{0.25} Ga _{0.75} As:Mg	700	25	3.13 · 10 ¹⁸	
EM2347	Al _{0.30} Ga _{0.70} As:Mg	800	5	3.34 · 10 ¹⁷	
EM2344	Al _{0.40} Ga _{0.60} As:P:Mg	700	25	3.99 · 10 ¹⁸	30
EM2345	Al _{0.40} Ga _{0.60} As:P:Mg	700	100	1.98 · 10 ¹⁹	30

использованием. В частности, остаются неизученными вопросы легирования и поведения примесей, используемых для создания дырочной проводимости, при высоких концентрациях акцепторов ($> 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в многокомпонентных твердых растворах.

В последние годы в качестве акцепторной примеси для легирования полупроводников на основе A^{III}B^V все чаще используется магний, который занимает в кристаллической решетке твердого раствора преимущественно катионные узлы и представляет собой мелкий акцептор.

В работах [6,7,10,11,16], посвященных исследованиям Al_xGa_{1-x}As с примесью магния, было показано, что с увеличением температуры подложки (необходимым при выращивании слоев с Mg) концентрация носителей в слое Al_xGa_{1-x}As снизилась с 10^{17} до 10^{14} см^{-3} . Кроме того, было отмечено, что подвижность и концентрация носителей в легированном магнием слое Al_xGa_{1-x}As зависит также от мольной доли алюминия и соотношения компонентов As/Ga.

Стремление исследователей получить эпитаксиальные слои с высокой холловской концентрацией носителей заряда и максимальной подвижностью, а также вырастить их изопериодичными монокристаллической подложке GaAs(100), с минимальными напряжениями рассогласования кристаллических решеток, является интересной и перспективной задачей.

Поэтому целью нашей работы стало исследование структурных и оптических свойств многокомпонентных твердых растворов на основе Al_xGa_{1-x}As, легированного фосфором и магнием.

2. Объекты и методы исследования

Эпитаксиальные гетероструктуры на основе твердых растворов Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} толщиной $\sim 2 \text{ мкм}$ были получены методом МОС-гидридной эпитаксии (газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений) на подложках GaAs(100). Эпитаксия проводилась на установке Emcore GS 3/100 при пониженном давлении в реакторе, 77 Торр, и высокой скорости вращения подложкодержателя, 1000 об/мин.

Технологические характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1. Соотношение As/P показыва-

ет, что данные слои представляют собой четверные твердые растворы Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y с малым содержанием фосфора. Часть твердых растворов была легирована магнием. В таблице указаны значения потока газа-носителя (водорода) через барботер с бисциклопентодиенилом магния (Mg(C₅H₅)₂). Температура барботера составляла 18°С, давление поддерживалось 0.5 атм. В качестве источника алюминия использовался триметилалюминий (Al(CH₃)₃). Источниками элементов V группы являлись арсин (AsH₃, 100%) и фосфин (PH₃, 100%). Оценку структурного качества гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов осуществляли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Seifert 3003 HR с 4-кружным гониометром и монохроматизированным излучением меди с длиной волны $\text{CuK}\alpha_1 = 1.5405 \text{ \AA}$.

Концентрации элементов в твердом растворе были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки к электронному микроскопу.

Спектры рамановского рассеяния были получены на микроскопе Renishaw 1000 с объективом $\times 50 \text{ NPlan}$ при возбуждении излучением аргонового лазера с длиной волны 514.5 нм. Энергия лазерного пучка не превышала 3 мВт.

Спектры фотолюминесценции гетероструктур были получены при комнатной температуре от поверхности образцов по стандартной методике на основе монохроматора TRIAX550, охлаждаемого жидким азотом CCD-детектора и аргонового лазера с длиной волны 514.5 нм. Для фокусировки на поверхности использовался объектив $\times 10$.

Концентрация носителей определялась с помощью эффекта Холла при комнатной температуре (см. табл. 1).

3. Результаты и обсуждение

Используя методику рентгеновского микроанализа, мы смогли уточнить концентрации элементов, входящих в полученные эпитаксиальные пленки. Для анализа использовалось ускоряющее напряжение электронов 20 кВ и исследовались участки образца размером $\sim 750 \times 750 \text{ мкм}$. Эффективная глубина микроанализа составила $\sim 0.5 \text{ мкм}$.

Анализируя полученные результаты, мы можем говорить о том, что концентрации атомов в эпитаксиальной пленке отличаются от заданных на этапе роста. Состав твердого раствора задавался исходя из соотношения концентраций элементов в газовой фазе на основе данных по составам и скоростям роста тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$. Однако коэффициенты сегрегации элементов, входящих в состав твердого раствора, могут различаться в зависимости от общего состава газовой фазы, что может привести к погрешности в определении состава эпитаксиальной пленки. Отметим, что в соответствии с полученными данными концентрации атомов фосфора в эпитаксиальных пленках достигают долей атомного процента (~ 0.50 ат%), в то время как концентрации легирующей акцепторной примеси магния, по нашим предположениям, должны достигать сотых долей атомного процента, т. е. находиться на уровне 10^{19} см $^{-3}$.

3.1. Высокоразрешающая рентгеновская дифракция

Применение высокоразрешающей трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии позволяет надежно определять параметры эпитаксиальных структур.

Основным приложением такой методики является определение релаксации параметров кристаллической решетки эпитаксиальных слоев к параметру подложки в гетероструктурах. Оно основано на том, что интенсивность рассеяния от нерелаксированных полностью напряженных эпитаксиальных гетероструктур распределена в плоскости рассеяния в направлении, параллельном нормали к поверхности. В этом же направлении могут быть расположены дополнительные рефлексы — центры отражения от отдельных слоев, толщинные осцилляции, а также узлы, соответствующие дифракции от сверхрешеток. Релаксация отражается на картах распределения интенсивности вокруг узлов обратной решетки, соответствующих асимметричному брэгговскому отражениям. Для полностью релаксированной структуры узлы — центры отражения отдельных слоев — должны лежать вдоль вектора дифракции. При частичной релаксации они занимают некоторое промежуточное положение.

Кроме того, картирование обратного пространства позволяет видеть наличие дефектов и градиентов напряжений или состава в эпитаксиальном слое за счет изменения распределения интенсивности дифрагированного излучения вокруг узла решетки.

Учитывая особенности метода, параметры кристаллической решетки компонент гетероструктуры в направлении роста (a^\perp) и в плоскости роста (a^\parallel) можно определить исходя из данных, полученных при анализе карт обратного q -пространства для симметричного (400) и асимметричного (511) рефлексов. Так, параметр a^\perp может быть определен на основе информации от симметричного отражения (400) как $b_{400} = (h^2/a^\perp)^{1/2}$ или по асимметричному рефлексу как $b_{511} = (h^2/a^\perp)^{1/2}$, в то

время как a^\parallel задается следующим соотношением, учитывающим данные лишь асимметричного отражения (511):

$$b_{511} = \left[\frac{(k^2 + l^2)^2}{a^\parallel} \right]^{1/2}.$$

Здесь b с соответствующими индексами — координаты узлов в обратном q -пространстве.

Постоянная решетки твердых растворов a^ν с кубической симметрией с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое, в соответствии с линейной теорией упругости, может быть рассчитана как [11]

$$a^\nu = a^\perp \frac{1-\nu}{1+\nu} + a^\parallel \frac{2\nu}{1+\nu}, \quad (1)$$

где ν — коэффициент Пуассона для эпитаксиального слоя.

Ввиду того что исследуемые нами образцы гетероструктур были выращены в области составов, изопериодических подложке GaAs(100), мы полагаем линейный характер зависимостей различных параметров для таких эпитаксиальных твердых растворов от концентрации атомов, входящих в их состав. Таким образом, для расчетов будем использовать линейные интерполяции для закона Вегарда, коэффициентов Пуассона и зависимости ширины запрещенной зоны от состава, аналогичные использованным в наших предыдущих работах [17–20].

На рис. 1 приведены карты распределения интенсивности дифрагированного излучения вокруг узла обратной решетки от плоскостей (400) (симметричный скан — слева на рисунке) и (511) (асимметричный скан — справа на рисунке) для изучаемых в работе образцов.

Отклонение линии интерференционных максимумов на карте узла (400) от направления q_x для всех образцов гетероструктур свидетельствует о росте на подложках, имевших изначальное угловое рассогласование с направлением (100).

На рис. 1, а приведено распределение интенсивности около узла (400) для гомоэпитаксиального образца EM2350, представляющего собой структуру, в которой на подложке GaAs(100) был выращен буферный слой GaAs. Из формы узла хорошо видно, что эпитаксиальная пленка в направлении роста полностью согласована по параметру решетки с подложкой. Однако следует отметить, что присутствующее на карте асимметричного скана для гомоэпитаксиального образца EM2350 уширение узла (511) (см. рис. 1, б) показывает наличие дефектных областей в плоскости роста, связанных с качеством поверхности используемой подложки.

Что касается роста эпитаксиальных твердых растворов на подложках GaAs(100), как следует из экспериментальных данных (см. рис. 1), все пленки с малым содержанием Al растут когерентными подложке, т. е. находятся в напряженном состоянии, но и при этом не испытывают композиционного расслоения.

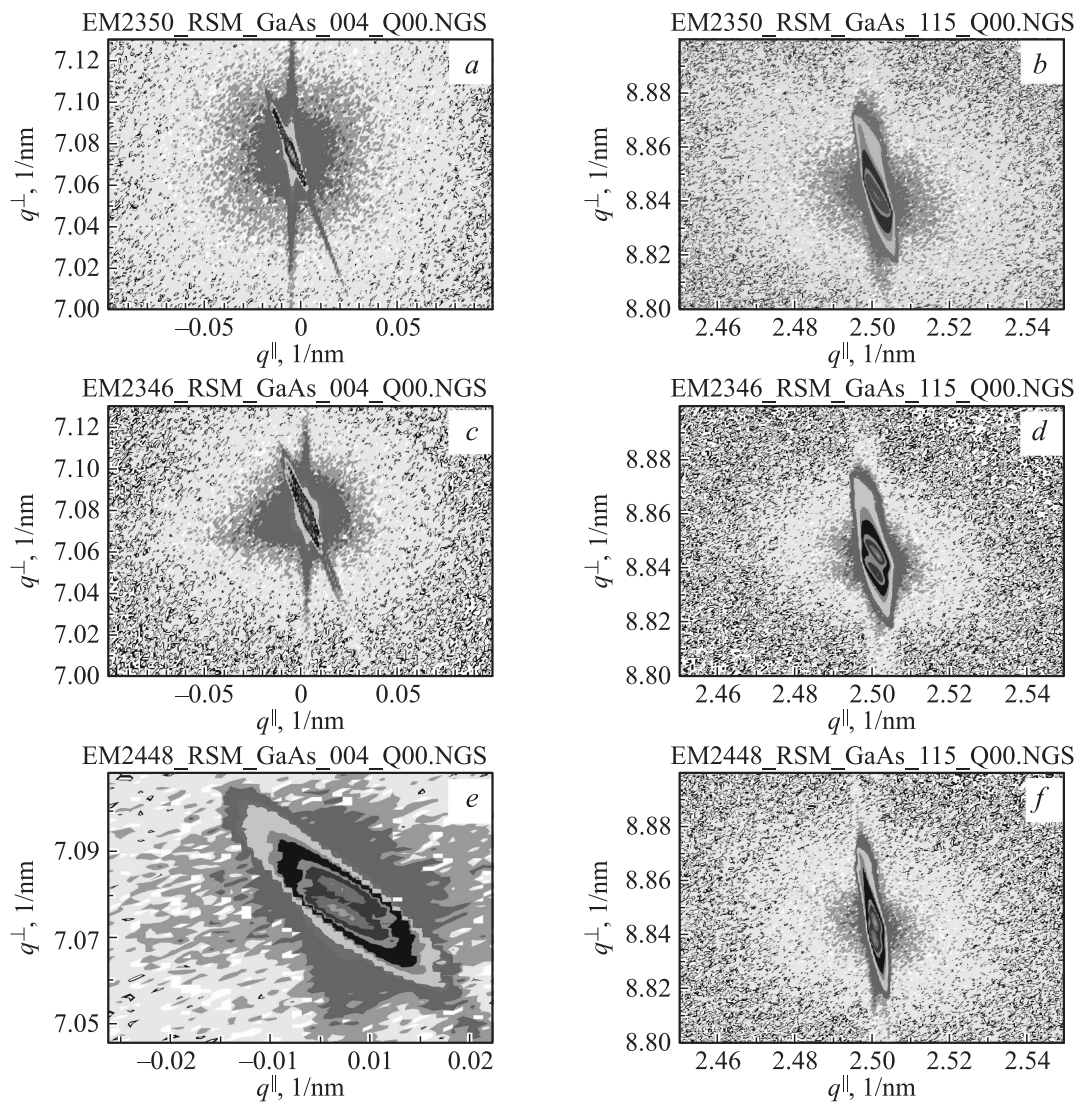


Рис. 1. Карты обратного q -пространства вокруг узлов (400) (слева) и (511) (справа) для структур на подложке GaAs(100). Образцы: *a, b* — EM2350, GaAs/GaAs; *c, d* — EM2346, $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{As}/\text{GaAs}$; *e, f* — EM2448, $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}:\text{Mg}/\text{GaAs}$; *g, h* — EM2344, $\text{Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.66}\text{As}_{0.996}\text{P}_{0.004}:\text{Mg}/\text{GaAs}$; *i, j* — EM2345, $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}_{0.994}\text{P}_{0.006}:\text{Mg}/\text{GaAs}$.

Для твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с довольно большой концентрацией алюминия (образец EM2446, ~ 27 ат% Al) анализ карт обратного пространства для узлов (400) и (511) (см. рис. 1, *c* и *d*) показывает не только разориентацию эпитаксиального слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, но и рассогласование его параметра в плоскости роста с параметром подложки GaAs.

Следует отметить, что по сравнению с нелегированным твердым раствором (образец EM2346) введение в эпитаксиальную пленку $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ небольшого количества примеси магния (образец EM2448) проявляется не только как возникновение в ней градиента дефектных областей в направлении роста, что хорошо видно из сравнения симметричных сканов (400) (рис. 1, *c* и *e*) и асимметричных сканов (рис. 1, *d* и *f*), но также приводит к возникновению областей с еще большей разориентацией эпитаксиального слоя относительно направления

роста, задаваемого подложкой GaAs, уже имеющей разориентацию относительно направления (100).

Внедрение в твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Mg}$ атомов фосфора (образец EM2344) влечет образование четверного твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y:\text{Mg}$ при концентрации магния, аналогичной присутствующей в образце EM2448, и улучшает структурное качество эпитаксиальной пленки, что хорошо видно на картах обратного пространства для узла (400) (рис. 1, *g, i*). Однако увеличение потока легирующей акцепторной примеси с 25 до 100 $\text{см}^3/\text{мин}$ приводит к образованию градиента дефектных областей в эпитаксиальном слое, хорошо заметного по картам узлов (511) для образцов EM2448 и EM2344, представленных на рис. 1, *h* и *j*.

В табл. 2 приведены параметры кристаллической решетки с учетом упругих напряжений, определенные для эпитаксиальных твердых растворов на основе экспе-

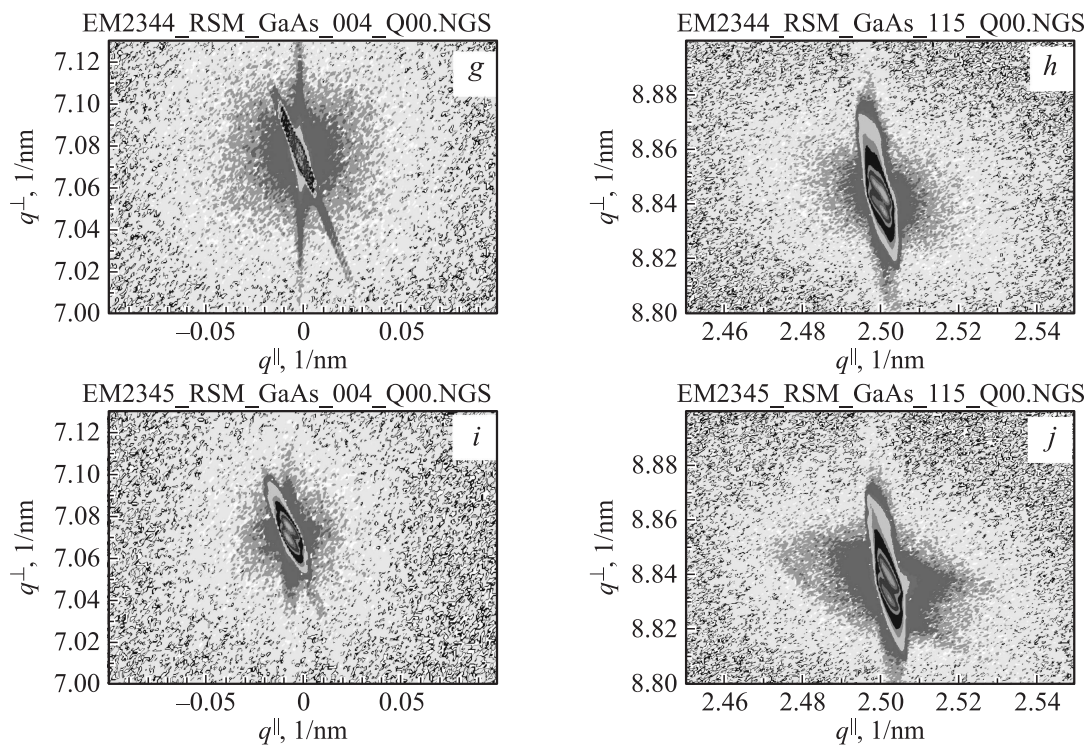


Рис. 1 (продолжение).

риментальных данных из карт рассеяния интенсивности в обратном пространстве, данных микроанализа и соотношения (1).

Предполагая выполнение закона Вегарда для системы твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y:Mg$, изопериодичных GaAs, анализируя выражение (1) и основываясь на расчете параметров кристаллической решетки и данных микроанализа, мы уточнили концентрации элементов, входящих в состав твердых растворов (см. табл. 2).

3.2. Рамановское рассеяние

Глубина проникновения лазерного излучения, а следовательно, и эффективная глубина анализа при рамановском рассеянии могут быть определены из соотношения $\lambda/2\pi k$, где λ — длина волны возбуждающего излучения,

Таблица 2. Результаты высокоразрешающей рентгеновской дифракции

Образец	Состав твердого раствора, x, y	Параметр решетки $a^v, \text{Å}$
EM2350	GaAs	5.6532
EM2346	$Al_{0.27}Ga_{0.73}As$	5.6553
EM2439	$Al_{0.26}Ga_{0.74}As:Mg$	5.6548
EM2448	$Al_{0.26}Ga_{0.74}As:Mg$	5.6550
EM2347	$Al_{0.30}Ga_{0.70}As:Mg$	5.6557
EM2344	$Al_{0.34}Ga_{0.66}As_{0.996}P_{0.004}:Mg$	5.6554
EM2345	$Al_{0.35}Ga_{0.65}As_{0.994}P_{0.006}:Mg$	5.6557

k — коэффициент экстинкции. Для излучения аргонового лазера с $\lambda = 532$ нм при анализе системы AlGaAs глубина составляет до ~ 500 нм. Это дает право говорить о том, что, используя данную длину волны лазера для рамановского рассеяния, мы получим информацию лишь от слоя твердого раствора.

Согласно правилам отбора, получаемым из анализа тензоров рамановского рассеяния [21], для кристаллов с алмазной структурой при обратном рассеянии от поверхности (100) могут наблюдаться только LO-фононы, а появление TO-фононов запрещено.

На рис. 2 приведены спектры рамановского рассеяния в геометрии $x(y, z)\bar{x}$ для анализируемых образцов, скомпонованные для удобства в подгруппах: рис. 2, *a* — спектры гомоэпитаксиальной структуры и гетероструктуры на основе твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$; рис. 2, *b* — спектры гетероструктур на основе тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As:Mg$ с различным уровнем легирования Mg; рис. 2, *c* — спектры гетероструктур на основе твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y:Mg$.

Как видно из полученных результатов, в спектрах гетероструктур присутствуют основные колебания, характерные для твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ (частоты продольных, ω_{LO} , и поперечных, ω_{TO} , колебаний представлены в табл. 3). Однако следует отметить, что моды колебаний, относящиеся к связям фосфора с ближайшими соседями, в рамановских спектрах неактивны, что скорее всего обусловлено малой концентрацией атомов фосфора в твердом растворе. Кроме того, в экспериментальных спектрах нет дополнительных колебаний,

которые мы могли бы соотнести с возникновением связей магния с атомами твердого раствора или образованием агломератов магния, по аналогии с тем, что мы наблюдали в высоколегированных кремнием и углеродом гетероструктурах $Al_xGa_{1-x}As:Si/GaAs(100)$, $Al_xGa_{1-x}As:C/GaAs(100)$ [19,22,23]. Это также непосредственно указывает на тот факт, что концентрация внедренной акцепторной примеси мала для образования как твердого раствора, так и кластеров на ее основе.

В экспериментальных рамановских спектрах всех гетероструктур присутствуют поперечные TO-моды колебаний Ga-As и Al-As (запрещенные правилами отбора), что является следствием нарушений симметрии кристаллической решетки эпитаксиальной пленки. Помимо этого эксперимент показывает, что во всех спект-

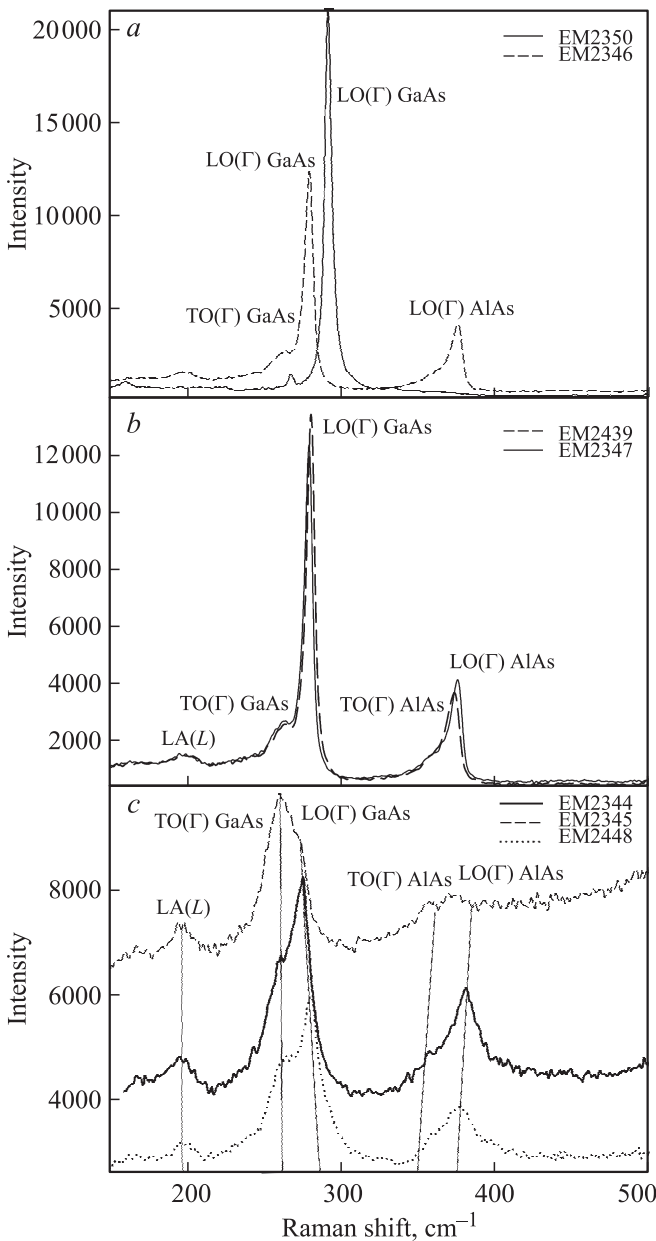


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния гетероструктур.

Таблица 3. Частоты активных мод в спектрах рамановского рассеяния

Образец	GaAs ω_{LO}/ω_{TO}	AlAs ω_{LO}/ω_{TO}	$\omega_{LA(L)}$
EM2350 GaAs	291/267	—	—
EM2346 $Al_{0.26}Ga_{0.74}As$	279/263	376/358	197
EM2439 $Al_{0.25}Ga_{0.75}As:Mg$	281/261	377/356	196.5
EM2448 $Al_{0.25}Ga_{0.75}As:Mg$	280/264	373/355	197
EM2347 $Al_{0.30}Ga_{0.70}As:Mg$	281/261	372/356	197
EM2344 $Al_{0.40}Ga_{0.60}As:P:Mg$	273/260	380/357	197
EM2345 $Al_{0.40}Ga_{0.60}As:P:Mg$	270/259	273/356	196

Примечание. Частоты приведены в cm^{-1} .

рах рамановского рассеяния изученных гетероструктур активна мода с частотой $\sim 190 cm^{-1}$, появление которой, вероятнее всего, связано с возникновением в эпитаксиальном слое продольного акустического фонона (LA), локализованного в точке L зоны Бриллюэна. Появление продольных акустических фононов $LA(L)$, скорее всего, также вызвано возникновением структурного беспорядка при замещении атомов в металлической и неметаллической подрешетках [24].

В то же время из анализа экспериментальных данных хорошо видно (см. рис. 2, c), что легирование эпитаксиального четверного твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ магнием приводит к размытию основных колебательных полос, активных в рамановском спектре. Увеличение потока газа-носителя (водорода) через барботер с бисциклопентодиенилом магния ($Mg(C_5H_5)_2$) приводит даже к усилению интенсивности запрещенной TO-моды основных колебаний для твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ и снижению интенсивности разрешенной LO-моды колебаний как для связи Ga-As, так и для Al-As.

3.3. Фотолюминесцентная спектроскопия

Изменения состава и стехиометрии твердых растворов, в том числе многокомпонентных, при возникновении глубоких уровней, а также сложных дефектов и комплексов в твердом растворе, которые могут сопровождаться разрывом связи или изменением ее длины в кристаллической решетке, неизбежно должны сказаться на изменении энергетических характеристик создаваемого материала [25–27]. Привлечение метода фотолюминесцентной спектроскопии для анализа электронной структуры материалов, определения ширины

запрещенной зоны, исследования примесных уровней, изучения механизмов рекомбинации и определения качества материалов является наиболее оптимальным.

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции от ряда исследуемых в работе гетероструктур. Спектры были получены при комнатной температуре в области энергий фотонов 1.3–2.3 эВ, они приведены на рисунке без нормировки и при этом сгруппированы с учетом интенсивности полос фотолюминесценции.

Из полученных результатов видно, что в спектре гомоэпитаксиальной структуры GaAs/GaAs(100) (образец EM2350) присутствует один интенсивный пик с энергией ~ 1.43 эВ, являющийся суммой излучения от подложки и гомоэпитаксиального слоя (рис. 3, *a*). Здесь

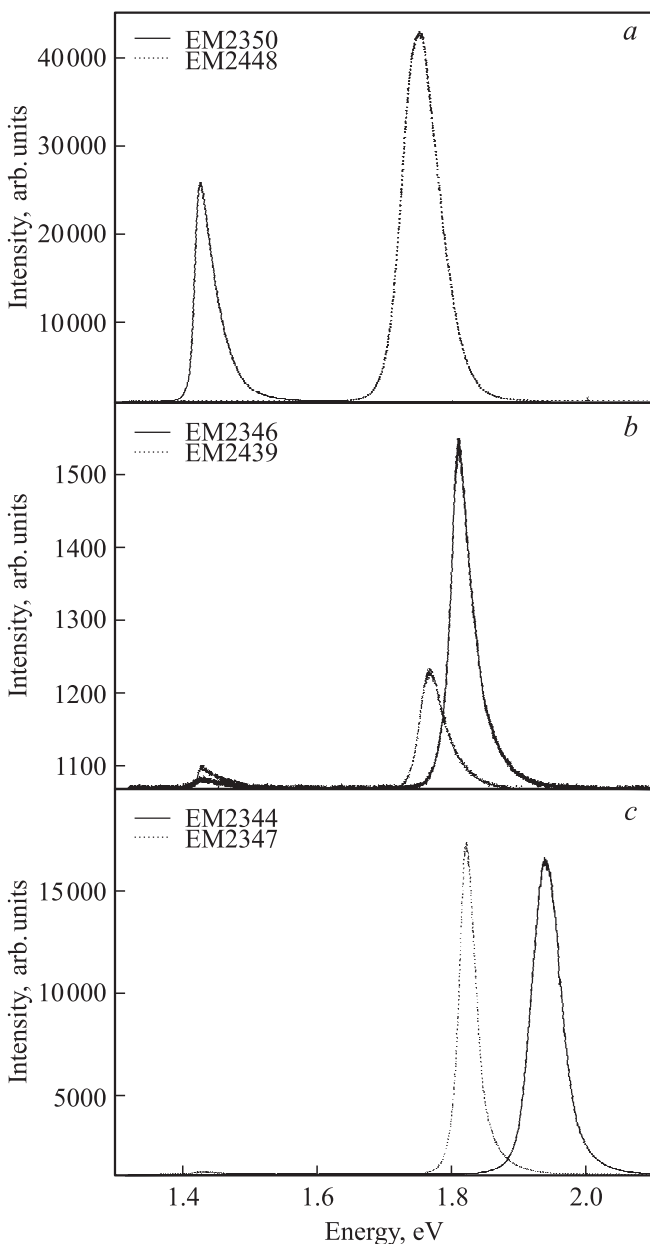


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции гетероструктур при комнатной температуре.

Таблица 4. Результаты фотолюминесцентной спектроскопии

Образец	Энергетическое положение, эВ	
	GaAs (подложка)	Твердый раствор
EM2350	1.42	–
EM2346	1.43	1.80
EM2439	1.43	1.76
EM2448	–	1.75
EM2344	–	1.94
EM2347	–	1.82

же приводится спектр структуры EM 2448, о котором будет сказано далее.

Спектр люминесценции от классической гетероструктуры на основе твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ (образец EM2346), приведенный на рис. 3, *b*, содержит полосу с энергией 1.80 эВ, что соответствует литературным данным для эпитаксиальной пленки данного состава. Введение в твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$ примеси магния в малой концентрации (образец EM2439) при температуре эпитаксии 700°C существенно снижает интенсивность основной полосы в спектре (см. рис. 3, *b*), однако увеличение температуры эпитаксии до 800°C (образец EM2347) при неизменном потоке газа-носителя через источник магния приводит к возрастанию на порядок интенсивности люминесценции от эпитаксиальной пленки $Al_xGa_{1-x}As:Mg$ (рис. 3, *c*). Необходимо также отметить, что увеличение потока легирующей акцепторной примеси с 5 до 25 см³/мин при температуре эпитаксии 700°C приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции (см. рис. 3, *a*), как это происходит в случае образца EM2448 (25 см³/мин), по отношению к фотолюминесценции аналогичного образца, полученного при потоке магния 5 см³/мин (образец EM2439).

Внедрение фосфора в тройной твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$ на уровне, достаточном для образования четверного раствора $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$, и дальнейшее легирование эпитаксиального слоя магнием (образец EM2344) в условиях потока акцепторной примеси 25 см³/мин приводит лишь к смещению полосы фотолюминесценции в высокоэнергетическую область, не меняя уровня ее интенсивности.

Энергии основных максимумов в спектрах фотолюминесценции исследованных гетероструктур приведены в табл. 4.

На основе уже упомянутой выше линейной интерполяционной схемы для твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ можем записать зависимость ширины запрещенной зоны E_g от концентрации атомов в твердом растворе:

$$E_g^{Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y} = E_g^{Al_xGa_{1-x}P_y} + E_g^{Al_xGa_{1-x}As}(1 - y). \quad (2)$$

Учитывая, что рост пятикомпонентных эпитаксиальных пленок был выполнен путем легирования тройных

твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x < 45$ ат%) фосфором и магнием в малых концентрациях, можем для начала записать зависимость ширины запрещенной зоны $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от концентрации в соответствии с [12] как

$$E_g^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} = 1.43 + 1.707x - 1.437x^2 + 1.31x^3. \quad (3)$$

Для твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации имеет вид

$$E_g^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}} = 2.261 + 0.219x. \quad (4)$$

Таким образом, для четырехкомпонентной системы зависимость ширины запрещенной зоны от концентраций атомов может быть записана следующим образом:

$$E_g^{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y} = (2.261 + 0.219x)y + (1.43 + 1.707x - 1.437x^2 + 1.31x^3)(1 - y). \quad (5)$$

Используя экспериментальные данные о составах эпитаксиальных пленок, уточненные методом рентгеноструктурного анализа, а также значения энергий максимумов в спектрах фотолюминесценции, на основе соотношений (1) и (5) можно показать, что линейная интерполяция хорошо описывает экспериментальные зависимости, в частности значение ширины запрещенной зоны эпитаксиального слоя от состава, с точностью до сотых долей эВ, однако в образцах с высоким содержанием магния необходимо вносить поправочный член в расчетные соотношения, который учтет внедрение в эпитаксиальный слой высоких концентраций акцепторной примеси, как это было сделано в наших предыдущих работах; наиболее актуальна такая поправка для образцов EM2448, EM2344 (см. табл. 1 и 4).

4. Заключение

Подбор параметров роста, а также моделирование физико-технологических процессов эпитаксии на основе экспериментальных данных рентгеновской дифракции, рентгеновского микроанализа, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии позволяют сделать следующие заключения о структурных и оптических свойствах высоколегированных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$: Mg, полученных методом МОС-гидридной эпитаксии.

Во-первых, следует говорить, что высокие потоки магния, хотя и не приводят к образованию пятикомпонентных твердых растворов на основе системы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$: Mg, поскольку концентрации внедренной акцепторной примеси находятся предположительно на уровне сотых долей ат%, в то же время обеспечивают высокий уровень носителей заряда.

Внедрение большого количества магния ведет к возникновению композиционного беспорядка в эпитаксиальном слое, что хорошо видно из данных как рентгеновской дифракции, так и рамановской спектроскопии.

Объяснением может служить тот факт, что, встраиваясь в кристаллическую решетку тройного $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ или четверного твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, атомы магния вызывают искажения локальной атомной структуры из-за значительно большего атомного радиуса, чем у атомов, входящих в состав твердого раствора. Такие искажения в тройном твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, при небольших концентрациях магния, могут быть компенсированы введением четвертого компонента твердого раствора, например фосфора, который имеет самый маленький атомный радиус.

Уменьшение температуры роста, как и было описано в [11], приводит к снижению концентрации носителей заряда в пленках, легированных магнием при малом потоке газа-носителя акцепторной примеси, в то время как повышение потока приводит к возрастанию концентрации акцепторной примеси, что отражается на характере спектров фотолюминесценции как энергетической характеристике полученных эпитаксиальных пленок.

Работа выполнена в рамках Госзадания РФ и при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 12-02-33040, 12-02-31003, 13-02-90700 мол_рф_нр, гранта президента РФ МК-4535.2014.2.

This work was partially supported by Notre Dame University Integrated Imaging Facility. We acknowledge the Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF, www.kit.edu/knmf) of the Forschungszentrum Karlsruhe for provision of access to instruments at their laboratories.

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32** (1), 3 (1998) [Semiconductors, **32** (1), 1 (1998)].
- [2] G. Timo, C. Flores, R. Campesato. Cryst. Res. Technol. **40**, 10 (2005).
- [3] Е.Р. Домашевская, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, V.A. Terrekhov, S.Yu. Turishchev, I.N. Arsenyev, V.P. Ulin. Mater. Sci. Engin. B, **147** (2–3), 144 (2008).
- [4] П.В. Середин. Изв. Самарского НЦ РАН, **11** (3), 46 (2009).
- [5] П.В. Середин, Э.П. Домашевская, А.Н. Лукин, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, И.С. Тарасов. ФТП, **42** (9), 1072 (2008) [Semiconductors, **42** (9), 1055 (2008)].
- [6] D.H. Zhang, K. Radhakrishnan, S.F. Yoon. J. Cryst. Growth, **148**, 35 (1995).
- [7] H.Q. Zheng, K. Radhakrishnan, H. Wang, P.H. Zhang, S.F. Yoon, G.I. Ng. J. Cryst. Growth, **197**, 762 (1999).
- [8] Р.Д. Барнем, Н.И. Холоньяк, Г.В. Корб, Г.М. Макси, Д.Р. Сайферс, Д.Б. Вудхаус, Ж.И. Алфёров. ФТП, **6**, 97 (1972).
- [9] П.В. Середин, В.Е. Терновая, А.В. Глотов, А.С. Леньшин, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, И.С. Тарасов, Н. Leiste, Т. Prutskij. ФТТ, **55** (10), 2046 (2013).
- [10] M. Ilegems. J. Appl. Phys., **48**, 3 (1977).
- [11] Min Su Kim, Do Yeob Kim, Tae Hoon Kim et al. J. Korean Phys. Soc., **54** (2), 673 (2009).
- [12] K. Uchida, S. Bhunia, N. Sugiyama, M. Furiya, N. Katoh, S. Katoh, S. Nozaki, H. Morisaki. J. Cryst. Growth., **248**, 124 (2003).

- [13] M. Longo, R. Magnanini, A. Parisini, L. Tarricone, A.A. Carbone, C. Bosshi, E. Gombia. *J. Cryst. Growth*, **248**, 119 (2003).
- [14] J. Mimila-Arroyo, S.W. Brand. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1164 (2000).
- [15] C. Monier, A.G. Vaca, S.Z. Sun, E. Aremour, F. Newman, H.Q. Hou. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2103 (2002).
- [16] J. Xu, E. Towe, Q. Yuan, R. Hull. *J. Cryst. Growth*, **196**, 26 (1999).
- [17] Э.П. Домашевская, П.В. Середин, Э.А. Долгополова, И.Е. Занин, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов. *ФТП*, **39** (3), 354 (2005) [*Semiconductors*, **39** (3), 336 (2005)].
- [18] Э.П. Домашевская, Н.Н. Гордиенко, Н.А. Румянцева, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Л.А. Битюцкая, И.Н. Арсентьев, Л.С. Вавилова, И.С. Тарасов. *ФТП*, **42** (9), 1086 (2008) [*Semiconductors*, **42** (9), 1069 (2008)].
- [19] П.В. Середин, А.В. Глозов, В.Е. Терновая, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов. *ФТП*, **45** (4), 488 (2011) [*Semiconductors*, **45** (4), 481 (2011)].
- [20] П.В. Середин, А.В. Глозов, Э.П. Домашевская, А.С. Леншин, М.С. Смирнов, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов. *ФТП*, **46** (6), 739 (2012) [*Semiconductors*, **46** (6), 719 (2012)].
- [21] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Physica B: Condens. Matter*, **405** (12), 2694 (2010).
- [22] P. Seredin, A. Glotov, E. Domashevskaya, I. Arsenyev, D. Vinokurov, A. Stankevich, I. Tarasov. *NATO Science for Peace and Security. Ser. B: Physics Biophysics*, 225 (2010).
- [23] П.В. Середин, Э.П. Домашевская, В.Е. Терновая, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, И.С. Тарасов, Т. Prutskij. *ФТП*, **55** (10), 2054 (2013).
- [24] B. Jusserand, J. Sapriel. *Phys. Rev. B*, **24**, 7194 (1981).
- [25] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I. N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Appl. Surf. Sci.*, **267**, 181 (2013).
- [26] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Physica B: Condens. Matter*, **405** (22), 4607 (2010).
- [27] П.В. Середин, А.В. Глозов, В.Е. Терновая, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Л.С. Вавилова, И.С. Тарасов. *ФТП*, **45** (11), 1489 (2011) [*Semiconductors*, **45** (11), 1433 (2011)].

Редактор Л.В. Шаронова

Structural and optical properties of heavy doped $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y : Mg$ solid solutions grown by MOCVD technique

P.V. Seredin⁺, A.S. Lenshin⁺, A.V. Glotov*, I.N. Arsenyev*, [D.A. Vinokurov]*, I.S. Tarasov*, Tatiana Prutskij[‡], Harald Leiste[•], Monika Rinke[•]

⁺ Voronezh State University,
394893 Voronezh, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[‡] Instituto de Ciencias,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
3417, Col San Miguel Hueyotlipan,
72050 Puebla, Pue., Mexico

[•] Karlsruhe Nano Micro Facility
H.-von-Helmholtz-Platz 1,
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Abstract The structural, optical and energy properties of MOCVD solid solutions $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y : Mg$ have been studied with the use of X-ray diffraction, Raman and photoluminescence spectroscopy. It has been shown that the introduction of magnesium impurity into the quaternary solid solution provides a high level of charge carriers. A decrease in the growth temperature leads to a decrease in the concentration of charge carriers in the films doped with Mg with a small flow of acceptor impurity carrier gas, while an increase in the flow leads to an increase in the concentration of the acceptor impurity, which is reflected on the nature of the photoluminescence spectra.