

Влияние буферного пористого слоя и легирования диспрозием на внутренние напряжения в гетероструктурах GaInP : Dy/por-GaAs/GaAs(100)

© П.В. Середин, Н.Н. Гордиенко, А.В. Глотов, И.А. Журбина, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев^{*†}, М.В. Шишков*

Воронежский государственный технический университет,
394006 Воронеж, Россия

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

(Получена 15 января 2009 г. Принята к печати 22 января 2009 г.)

В структурах с буферным пористым слоем остаточные внутренние напряжения, вызванные рассогласованием параметров кристаллических решеток эпитаксиального твердого раствора GaInP и подложки GaAs, перераспределяются в пористый слой, который играет роль буфера и способствует исчезновению внутренних напряжений. Аналогичные воздействия на внутренние напряжения в структуре пленка–подложка оказывают легирование эпитаксиального слоя диспрозием.

PACS: 81.05.Rm, 81.40.Tv, 68.55.ag

1. Введение

Интерес к гетероструктурам на полупроводниковых материалах A^{III}B^V обусловлен их использованием в производстве мощных светоизлучающих устройств. Несмотря на возможность практически полного согласования параметров между эпитаксиальным слоем и подложкой в гетероструктурах GaInP/GaAs, часто в реальных технологических условиях эти параметры оказываются несколько рассогласованными, что приводит к возникновению в пленке внутренних напряжений. Для снятия этих напряжений в роли буферного слоя между пленкой и подложкой может выступать промежуточный пористый слой, выращенный на подложке GaAs, на которой затем и наращивается слой твердого раствора. Создание буферного слоя может стимулировать аннигиляцию дислокаций в переходной области, неизбежно возникающих при рассогласованных параметрах.

С другой стороны, высокая химическая активность и большой размер атомов диспрозия, превосходящий размеры атомов, участвующих в образовании эпитаксиального слоя, обеспечивают связывание примесных атомов, залечивание вакансий и уменьшение вероятности образования антиструктурных дефектов. Они также способствуют снятию напряжений в кристаллической решетке эпитаксиального твердого раствора и его „очищению“ от дефектов. Кроме того, поскольку редкоземельные элементы обладают сильными магнитными свойствами, введение их в полупроводниковые твердые растворы на основе A^{III}B^V открывает новые возможности таких материалов за счет взаимодействия свободных носителей и магнитных ионов [1].

2. Подготовка образцов и методы исследования

В работе исследовались эпитаксиальные гетероструктуры, полученные методом жидкофазной (ЖФЭ) эпитаксии. Эпитаксиальные слои тройных твердых растворов GaInP толщиной ~ 0.2 мкм, легированные диспрозием с $n \approx 10^{16}$ см⁻³, были выращены либо непосредственно на монокристаллических подложках GaAs(100) с $n \approx 10^{18}$ см⁻³, либо на буферном пористом слое GaAs толщиной ~ 10 мкм, сформированном анодным травлением монокристаллической подложки GaAs(100).

Анализ поверхности и сколов образцов был проведен с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6380LV.

Согласование параметров эпитаксиального слоя и подложки контролировали с помощью дифрактометра ДРОН 4-07. Сложность обработки данных по дифракции для исследуемых гетероструктур состоит в наложении независимой дифракции дублетов $K_{\alpha 1,2}$, наблюдаемых от пленки и подложки, которая часто не позволяет однозначно определить интенсивности пиков при использовании классических методов разложений. В некоторых случаях по причине структурной неустойчивости твердых эпитаксиальных растворов, выращенных на подложке при некотором несоответствии параметров пленка–подложка, возможно появление сложных профилей дифракционных линий, используемых для определения параметров пленки и подложки [2,3].

Однозначность разделения дублетов и значение погрешности, возникающей в результате математического моделирования, зависят от выбора аналитической функции.

В данном случае для описания дифракционных профилей мы использовали аналитическую функцию Гаусса,

[†] E-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Результаты дифрактометрических исследований гетероструктур GaInP/GaAs(100)

Образец		$2\theta(\alpha_1)$	$2\theta(\alpha_2)$	$\Delta\theta(\alpha_1)$	$\Delta\theta(\alpha_2)$	x	$a^v, \text{Å}$
GaInP/GaAs(100)	Ga _x In _{1-x} P	109.03	109.42	0.272	0.261	0.49	5.665
	GaAs(100)	109.64	110.05	0.123	0.094		
GaInP:Dy/GaAs(100)	Ga _x In _{1-x} P	108.90	109.30	0.087	0.104	0.48	5.667
	GaAs(100)	109.65	110.05	0.061	0.074		
GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100)	Ga _x In _{1-x} P	109.01	109.41	0.093	0.107	0.49	5.665
	GaAs(100)	109.64	110.05	0.071	0.074		

имеющую следующую форму:

$$I(x) = I_0 \exp(-k\theta^2), \quad k = \frac{0.6931}{(\omega/2)^2},$$

где I_0 — интенсивность максимума, ω — ширина линии на полувысоте пика, θ — угол Брэгга.

Разложение экспериментальных профилей дифракции было выполнено с помощью программы „New profile 34“, в которой можно применять аналитическую функцию Гаусса. Данная программа выделяет независимые пики из общего массива данных и строит их согласно заданной аналитической функции.

Инфракрасные (ИК) спектры отражения получали на фурье-спектрометре Vertex 70 Bruker.

Анализ дисперсии ИК спектров от монокристаллической подложки GaAs(100) был проведен с помощью одноосцилляторного приближения Спитцера, Клеймана, Фроша [4], в котором коэффициент отражения представляет собой выражение

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k(\omega)^2}{[n(\omega) + 1]^2 + k(\omega)^2}. \quad (1)$$

Учитывая соотношения

$$\varepsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2, \quad \varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega), \quad (2)$$

можно выразить вещественную и мнимую составляющие диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ в виде

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 + \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \omega^2\gamma^2} \right],$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty \left[\omega\gamma \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \omega^2\gamma^2} \right], \quad (3)$$

где ω_{LO} , ω_{TO} , γ , ε_∞ — частоты продольных (LO) и поперечных (TO) оптических колебаний, коэффициент затухания и высокочастотная диэлектрическая проницаемость соответственно.

Для моделирования ИК спектров отражения от пористых образцов расчеты производились с использованием программируемой модели, представляющей полубесконечную подложку с функцией диэлектрической проницаемости ε_s и тонкого поверхностного слоя (пористого

слоя) толщиной d и функцией диэлектрической проницаемости ε_f . В такой модели коэффициент отражения при нормальных углах падения [5] равен

$$R = \left| \frac{r_f(\omega) + r_{fs}(\omega) \exp(i2\beta)}{1 + r_f(\omega)r_{fs}(\omega) \exp(i2\beta)} \right|^2, \quad (4)$$

где

$$r_f(\omega) = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_f(\omega)}}{1 + \sqrt{\varepsilon_f(\omega)}}, \quad r_{fs} = \frac{\sqrt{\varepsilon_f(\omega)} - \sqrt{\varepsilon_s(\omega)}}{\sqrt{\varepsilon_f(\omega)} + \sqrt{\varepsilon_s(\omega)}}, \quad (5)$$

при

$$\beta = \frac{2\pi d \sqrt{\varepsilon_f(\omega)}}{\lambda},$$

$\lambda = 10\,000/\omega$ — длина волны.

Функция диэлектрической проницаемости определяется следующим соотношением:

$$\varepsilon_f(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{4\pi f_i \omega_{TOi}^2}{\omega_{TOi}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_i}, \quad (6)$$

где f_i , ω_i , γ_i — сила, резонансная частота и коэффициент затухания i -го осциллятора.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Дифрактометрические исследования и микроскопия

На рис. 1 приведены экспериментальные профили (сплошные линии) и результаты разложения (пунктирные и штрихпунктирные линии) рентгеновской дифракции линий (600) для образцов GaInP/GaAs(100) (рис. 1, *a*), GaInP:Dy/GaAs(100) (рис. 1, *b*) и GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100) (рис. 1, *c*).

На всех дифрактограммах присутствуют по два дуплета $K_{a1,2}$: более интенсивный (при меньших углах) от твердого раствора и второй, менее интенсивный, от подложки. Простой расчет дифрактограмм показывает, что параметр эпитаксиального слоя Ga_xIn_{1-x}P при $x = 0.50$ отличается от параметра кристаллической решетки монокристаллической подложки GaAs(100) на $\Delta a = 0.0064 \text{ Å}$ (см. таблицу). Расчет в приближении линейного закона Вегарда показывает, что полное согласование параметров в гетероструктуре происходит при

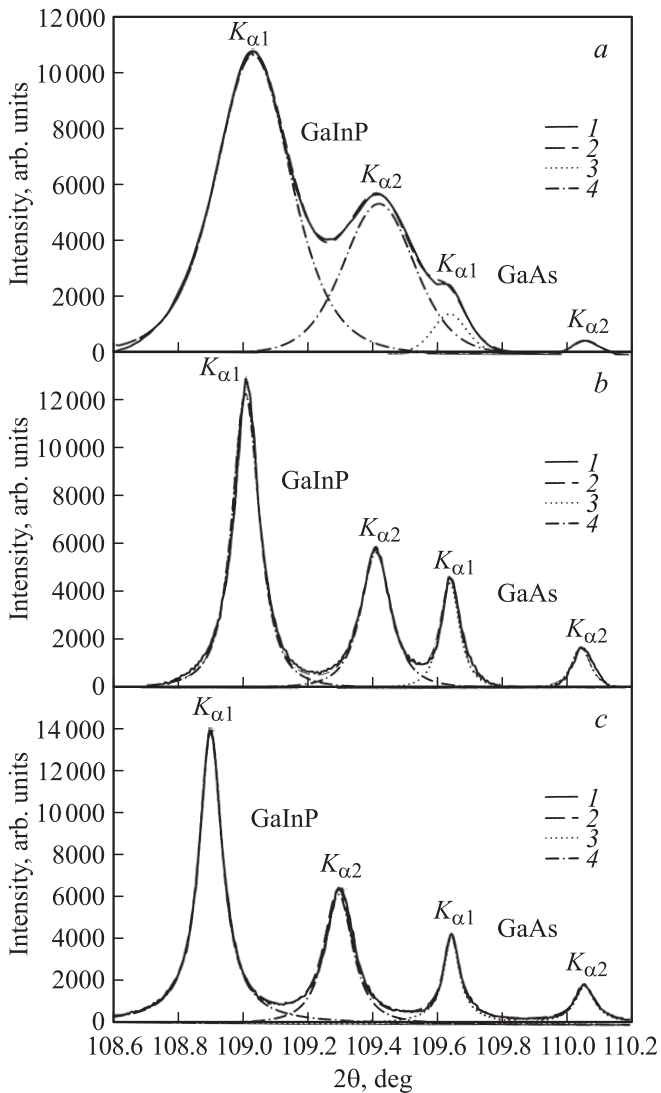


Рис. 1. Дифрактограммы линий (600) от гетероструктур: *a* — GaInP/GaAs(100), *b* — GaInP:Dy/GaAs(100), *c* — GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100). 1 — эксперимент, 2–4 — результаты разложения спектров.

значении $x = 0.51$. Поэтому при обнаружении различия параметров пленка–подложка в эпитаксиальном слое твердого раствора возникают существенные механические напряжения, и линии дублета $K_{\alpha 1,2}$ от этого слоя оказываются очень широкими ($\Delta K_{\alpha 1} = 0.28^\circ$) (рис. 1, *a*). Кроме того, большое значение полуширин линии у твердого раствора $\Delta\theta \approx 0.27^\circ$ свидетельствует о том, что в эпитаксиальной пленке существует градиент составов, т.е. образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ вблизи состава с $x \approx 0.49$.

Легирование эпитаксиального слоя атомами диспрозия ($n_{\text{Dy}} \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$) почти в 3 раза уменьшает ширину дифракционной линии твердого раствора ($\Delta K_{\alpha 1} = 0.1^\circ$, на рис. 1, *b*). Следует учесть, что размеры атома диспрозия ($r = 0.177 \text{ нм}$) превосходят размеры даже самого крупного атома твердого раствора индия ($r = 0.166 \text{ нм}$).

Однако результаты показывают, что легирование атомами Dy не приводит к увеличению параметров GaInP, но значительно снижает внутренние напряжения системы пленка–подложка, обусловленные как значительным рассогласованием параметров, так и многочисленными дефектами. Высокая химическая активность диспрозия способствует связыванию других дефектов твердого раствора и залечиванию вакансий.

Выращивание того же легированного твердого раствора на пористом буферном слое por-GaAs в гетероструктуре GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100) приводит к полному снятию напряжений в эпитаксиальном слое. В результате линии $K_{\alpha 1,2}$ -дублета от слоя GaInP в этом образце наиболее узкие — $\Delta K_{\alpha 1} = 0.08^\circ$, несмотря на незначительное увеличение рассогласования параметров системы пленка–подложка (см. таблицу).

Таким образом, в образцах с пористым буферным слоем por-GaAs остаточные внутренние напряжения, вызванные различием параметров решетки поверхностного слоя твердого раствора GaInP и монокристаллической подложки GaAs, перераспределяются в пористый слой, который выступает в роли своеобразной „губки“ и полностью снимает остаточные внутренние напряжения.

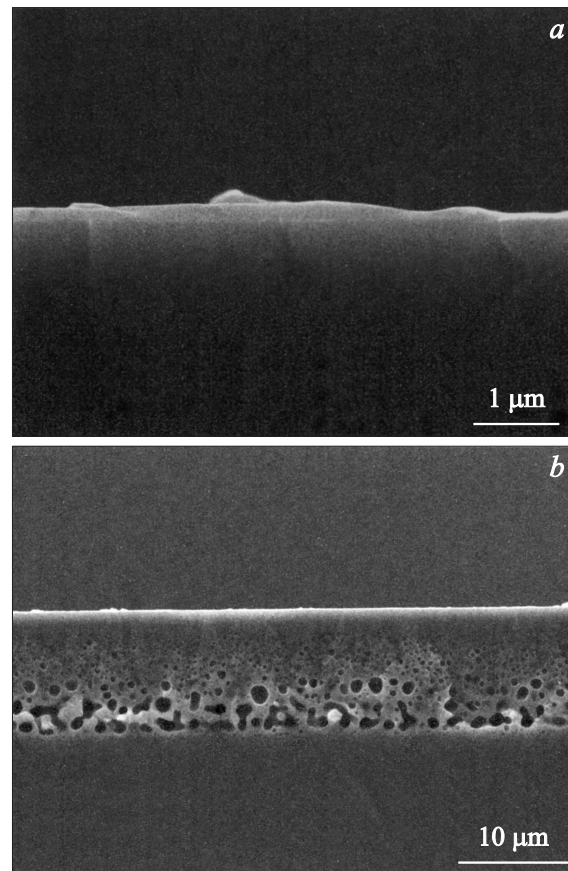


Рис. 2. Изображения поперечного скола образцов гетероструктур GaInP:Dy/GaAs (*a*) и GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100) (*b*), полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Данные, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 2), показывают, что в буферном пористом слое GaAs наблюдается неоднородное распределение пор по размерам. Более крупные поры располагаются на границе с подложкой GaAs(100), тогда как поры меньших размеров преобладают в верхней части пористого слоя ближе к границе раздела с эпитаксиальным слоем GaInP.

3.2. Инфракрасные спектры отражения

Математическое моделирование экспериментальных ИК спектров было выполнено с использованием методики „пленка-подложка“, описанной выше и дающей хорошие результаты [2,3]. В этой модели функция диэлектрической проницаемости рассчитывалась с использованием спектра монокристаллической подложки GaAs(100), на которой были выращены исследуемые образцы.

На рис. 3 изображены ИК спектры отражения в области фононных мод от монокристаллической подложки GaAs(100), легированной серой с концентрацией электронов $n \approx 10^{-17} \text{ см}^{-3}$, и двух гетероструктур: GaInP/GaAs(100) и GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100). Как следует из рисунка, спектр монокристаллической подложки содержит одну колебательную моду Ga-As. Однако ее форма позволяет заключить, что помимо фононных колебаний в монокристалле GaAs(100) возникает плазмон-фононный резонанс.

Что касается спектров гетероструктур, то в каждом из них присутствуют две основные колебательные моды: Ga-P и In-P, локализованные около 380 и 320 см^{-1} соответственно. Необычное увеличение отражательной способности в спектре GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100) в области 420 см^{-1} , так же как при 250 см^{-1} , наблюдается

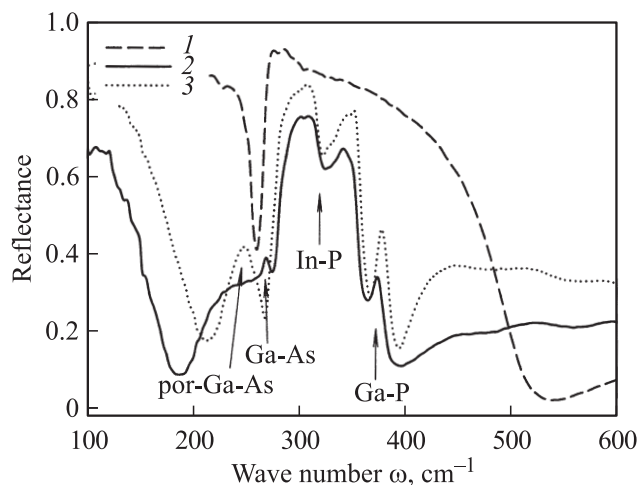


Рис. 3. Инфракрасные спектры отражения образцов: 1 — GaAs(100):S, 2 — GaInP/GaAs(100), 3 — GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100).

в результате образования плазменных колебаний в твердом растворе GaInP, легированном Dy.

Появление плазменного резонанса вызвано появлением дополнительного взаимодействия между свободными носителями заряда и инфракрасным излучением. Кроме того, необходимо отметить, что присутствующая в спектре гетероструктуры GaInP/GaAs(100) ТО-мода Ga-As, имеющая малую интенсивность и локализованная около 270 см^{-1} в спектре гетероструктуры с пористым слоем GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100), сдвигается в сторону меньших длин волн в результате уменьшения внутренних напряжений в твердом растворе GaInP, за счет чего изменяется ширина моды In-P. Аналогично ведет себя колебательная ТО-мода Ga-P, изменяя свое положение в спектре гетероструктуры GaInP:Dy/por-GaAs/GaAs(100). Эти факты свидетельствуют о корреляции данных, полученных методами ИК спектроскопии, с данными дифракции рентгеновских лучей и электронной микроскопии.

4. Заключение

1. Рассогласование параметров эпитаксиального слоя Ga_{0.49}In_{0.51}P с параметрами подложки GaAs(100) на величину $\Delta a = 0.022 \text{ \AA}$ приводит к большому значению полуширины дифракционной линии (600) $\Delta\theta = 0.28^\circ$, обусловленному внутренними напряжениями и дефектами.

2. Легирование диспрозием приводит к трехкратному уменьшению полуширины линии (600) эпитаксиального слоя.

3. Введение дополнительного пористого слоя в GaAs(100) в качестве буферного делает рефлексы линии (600) $K_{\alpha 1,2}$ -дублета еще более узкими и приводит к полному снятию напряжений между пленкой и подложкой, несмотря на имеющееся рассогласование параметров между ними.

Список литературы

- [1] H. Föll, J. Carstensen, S. Langa, M. Christophersen, I.M. Tiginyanu. Phys. Status Solidi A, **197** (1), 61 (2003).
- [2] Э.П. Домашевская, П.В. Середин, Э.А. Долгополова и др. ФТП, **39** (3), 354 (2005).
- [3] E.P. Domashevskaya, P.V. Seredin, A.N. Lukin et al. Surf. Interface Analysis, **8** (I.4), 828 (2006).
- [4] W.G. Spitzer, D. Kleinman, D. Walsh. Phys. Rev., **113** (1), 108 (1959).
- [5] H.W. Verleur. JOSA, **58**, 1356 (1968).

Редактор Т.А. Полянская

**Buffer porous layer influence
and Dysprosium doping effect
at internal stresses
for GaInP : Dy/por-GaAs/GaAs(100)
heterostructures**

*P.V. Seredin, N.N. Gordienko, A.V. Glotov, I.A. Zhurbina,
E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev*, M.V. Shishkov**

Voronezh State Technical University,
394006 Voronezh, Russia

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

Abstract In the structures with porous buffer layer the residual internal stresses caused by the difference in lattice parameters between the surface layer of ternary GaInP alloy and GaAs substrate are redistributed into the porous layer, which in this case plays a role of a „sponge“ and completely removes the internal stresses. The similar influence on the internal stresses in film–substrate structures has a Dysprosium doping of epitaxial layer.