

## Структура и оптические свойства гетероструктур на основе твердых растворов $(Al_x Ga_{1-x} As_{1-y} P_y)_{1-z} Si_z$ , полученных методом MOCVD

© П.В. Середин<sup>¶</sup>, А.В. Глотов, А.С. Леньшин, И.Н. Арсентьев<sup>\*¶¶</sup>, Д.А. Винокуров<sup>\*</sup>,  
Tatiana Prutskij<sup>+¶¶¶</sup>, Harald Leiste<sup>•</sup>, Monika Rinke<sup>•</sup>

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 Huyeotlipan,  
72050 Puebla, Mexico

• Karlsruhe Nano Micro Facility,  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

(Получена 15 мая 2013 г. Принята к печати 23 мая 2013 г.)

Изучены MOC-гидридные эпитаксиальные гетероструктуры на основе тройных твердых растворов  $Al_x Ga_{1-x} As$ , полученные в области составов с  $x \approx 0.20-0.50$  и легированные в высоких концентрациях атомами фосфора и кремния. Использование методов высокоразрешающей рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии показало, что выращенные эпитаксиальные пленки представляют собой пятикомпонентные твердые растворы  $(Al_x Ga_{1-x} As_{1-y} P_y)_{1-z} Si_z$ .

### 1. Введение

Полупроводниковые твердые растворы на основе соединений  $A^{III}B^V$  обеспечивают преимущество перед кремниевой электроникой благодаря целому ряду свойств: возможность управлять шириной запрещенной зоны путем изменения состава, прямозонность, высокая электронная подвижность и т.д. Кроме того, приборы на основе  $A^{III}B^V$  генерируют меньше шума, чем те же кремниевые устройства. Из-за более высокого напряжения пробоя приборы на основе  $A^{III}B^V$  могут работать при большей мощности. Все это делает необычайно широким круг применений и эффективного использования таких соединений: от фотоэлектрических устройств до радиоэлектроники и большинства форм оптоэлектронных компонентов включая твердотельные диоды и лазеры.

Наиболее востребованным материалом для изготовления квантово-размерных структур являются твердые растворы  $Al_x Ga_{1-x} As$ , имеющие достаточно близкий параметр решетки к GaAs, который используется в качестве подложки, ввиду чего гетеропара  $Al_x Ga_{1-x} As/GaAs$  имеет минимальную плотность дислокаций несоответствия вблизи гетерограницы. Легирование твердого раствора  $Al_x Ga_{1-x} As$  примесными атомами позволяет легко управлять типом проводимости и электросопротивлением в гетероструктуре и позволяет создавать гетеропереходы с различными разрывами зон на границе.

Однако твердые растворы  $Al_x Ga_{1-x} As$  имеют ряд недостатков, к которым можно отнести высокую реакционную способность и реактивность атомов алюминия

с кислородом, возрастающую с ростом концентрации атомов алюминия в металлической подрешетке. Кроме того, для составов  $x \approx 0.30$  отмечена высокая плотность глубоких уровней и поверхностных состояний. И главное, в гетероструктуре  $Al_x Ga_{1-x} As/GaAs$  невозможно полное согласование кристаллических решеток по параметру, поскольку размер атомов алюминия больше размера атомов галлия и мышьяка. Поэтому при высоких  $x$  — концентрациях алюминия в металлической подрешетке — даже в такой хорошо согласованной гетеропаре возникают внутренние напряжения, которые могут приводить к нежелательным эффектам.

Конкурентоспособными по отношению к твердым растворам  $Al_x Ga_{1-x} As$  для конструирования и производства оптоэлектронных компонент на GaAs являются тройные твердые растворы на основе  $A^{III}B^V$ , такие как  $Ga_x In_{1-x} P$ ,  $In_x Ga_{1-x} As$ ,  $Al_x Ga_{1-x} P$ , а также четверные твердые растворы  $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$  [1,2]. Их основные структурные свойства (тип кристаллической решетки, закон Vegarda, уравнение Куфала — зависимость ширины запрещенной зоны от состава и т.д.) аналогичны тем, что имеют твердые растворы  $Al_x Ga_{1-x} As$ . Однако наличие областей некогерентности параметров решеток твердых растворов и подложки, областей несмешиваемости [3] и нестабильности (большей частью относится к  $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ ) существенным образом ограничивает диапазон составов, которые могут быть использованы для создания гетероструктур на основе перечисленных выше систем и не всегда позволяет наблюдать эффекты размерного квантования.

Еще одной реальной альтернативой системе  $Al_x Ga_{1-x} As$  может оказаться система твердых растворов  $Al_x Ga_{1-x} As_{1-y} P_y$ . На сегодняшний день уже показано, что введение малых концентраций фосфора в слой

<sup>¶</sup> E-mail: paul@phys.vsu.ru

<sup>¶¶</sup> E-mail: arsentev@mail.ioffe.ru

<sup>¶¶¶</sup> E-mail: prutskij@yahoo.com

$Al_xGa_{1-x}As$  позволяет получить гетероструктуры с минимальными внутренними напряжениями кристаллических решеток, а также обеспечить лучший отвод тепла при высоких токах накачки и, как следствие, увеличить выходную мощность лазерного диода на основе  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$  [4,5]. Увеличение содержания фосфора в твердом растворе должно привести к замедлению процессов окисления на поверхности эпитаксиальной пленки и повышению энергии активации окисления [6]. Кроме того, как уже было показано нами ранее, легирование твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  высокими концентрациями кремния ведет к образованию четверных твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$  и позволяет не только управлять рядом электрооптических и электрических свойств, а также полностью согласовывать параметры гетеропары в результате замещения атомами малых размеров основных атомов твердого раствора. При этом кремний встраивается в твердые растворы  $Al_xGa_{1-x}As$  в виде глубокого донора, называемого DX-центром с особыми свойствами. На глубоких уровнях — DX-центрах — может накапливаться заряд, способный изменить потенциальный рельеф гетероструктуры. Вследствие этого проводимость гетероструктуры определяется за счет эффектов, связанных с перезарядкой глубоких уровней, а также эффектов остаточной положительной и отрицательной фотопроводимости [7]. Все это делает такие твердые растворы высокоперспективными материалами для изготовления оптических преобразователей, гетеролазеров, детекторов.

Таким образом, легирование твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  примесными атомами меньших размеров — кремнием и фосфором должно позволить достичь сразу двух целей: контролируемого управления рядом электрооптических и электрических свойств, а также полного согласования параметров гетеропары в результате замещения атомами малых размеров основных атомов твердого раствора. Поэтому целью нашей работы стало исследование структурных и оптических свойств многокомпонентных твердых растворов на основе  $Al_xGa_{1-x}As$ , легированного фосфором и кремнием.

## 2. Объекты и методы исследования

Эпитаксиальные гетероструктуры на основе твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  толщиной  $\sim 2$  мкм были получены методом МОС-гидридной эпитаксии на установке EMCORE GS 3/100 в вертикальном реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя на GaAs(100). Технологические характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1. Соотношение As/P показывает, 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 кремнием. В табл. 1 также указан поток легирующей примеси в реактор, которая состоит из 0.05% смеси моносилана в водороде. Концентрация носителей определялась с помощью эффекта Холла при комнатной

**Таблица 1.** Состав и условия роста гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  : Si/GaAs(100)

Образец	Composition, $x, y$	$T$	Flow SiH <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /мин	Carrier concentration, см <sup>-3</sup>	As/P
EM2350	GaAs	800	—	$3.6 \cdot 10^{16}$	—
EM2346	$x \approx 0.30$	800	—	$3.1 \cdot 10^{16}$	—
EM2438	$x \approx 0.25$	700	10	$3.4 \cdot 10^{17}$	—
EM2449	$x \approx 0.25$	800	100	$6.5 \cdot 10^{17}$	—
EM2342	$x \approx 0.40,$ $y \approx 0.98-0.99$	800	100	$7.85 \cdot 10^{17}$	30
EM2343	$x \approx 0.40,$ $y \approx 0.98-0.99$	800	200	$8.19 \cdot 10^{17}$	30
EM2355	$x \approx 0.50,$ $y \approx 0.98-0.99$	800	200	$7.07 \cdot 10^{17}$	30
EM2356	$x \approx 0.50,$ $y \approx 0.98-0.99$	800	300	$4.56 \cdot 10^{17}$	30

температуре. Расчетное значение содержания фосфора в твердом растворе составляло величину  $\sim 1-2\%$ . Фосфор вводился в слой с целью предполагаемой компенсации объемных напряжений, которые вызываются слабо рассогласованными по параметру решетки, но значительными по толщине (2 мкм) слоями  $Al_xGa_{1-x}As$ .

Структурное качество гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Seifert 3003 HR с четырехкружным гониометром и монохроматизированным излучением меди с длиной волны  $CuK\alpha_1 = 1.5405 \text{ \AA}$ .

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

Спектры рамановского рассеяния были получены на рамановском микроскопе Renishaw 1000 с  $\times 50$  NPlan объективом и возбуждением от 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 и охлаждаемого жидким азотом CCD детектора. Возбуждение спектров фотолюминесценции производили аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм. Для фокусировки на поверхности использовался  $10\times$  объектив.

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

### 3.1. Высокорастворяющая рентгеновская дифракция

На первом этапе исследований, используя приставку для рентгеновского микроанализа к электронному

Таблица 2. Результаты рентгеновского микроанализа

Образец	Composition of epitaxial film, at%				
	$n_{Al}$ , at%	$n_{Ga}$ , at%	$n_{As}$ , at%	$n_P$ , at%	$n_{Si}$ , at%
EM2350	—	50.00	50.00	—	—
EM2346	12.22	37.19	50.59	—	—
EM2438	11.65	32.16	56.18	—	—
EM2449	10.07	39.04	50.90	—	0.02
EM2342	16.37	32.92	50.18	0.53	0.05
EM2343	16.37	33.06	50.00	0.53	0.04
EM2355	21.40	27.91	49.90	0.78	0.07
EM2356	21.02	28.05	50.27	0.66	0.09

микроскопу, мы уточнили концентрации элементов, входящих в состав исследуемых твердых растворов. Для анализа использовалось ускоряющее напряжение электронов 20 кВ и исследовались участки образца порядка  $750 \times 750$  мкм. Эффективная глубина микроанализа составила порядка  $\sim 0.5$  мкм. Данные рентгеновского микроанализа приведены в табл. 2. Как видно из полученных результатов, концентрации атомов в твердом растворе отличаются от тех, что заданы 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 отличаться в зависимости от общего состава газовой фазы, что соответственно может привести к погрешности в определении состава эпитаксиальной пленки. Отметим, что в соответствии с полученными данными (см. табл. 2) концентрации атомов фосфора и кремния в эпитаксиальных пленках достигают долей атомного процента. Также следует обратить внимание на то, что суммарная концентрация атомов в металлической подрешетке пятикомпонентных пленок меньше, чем в неметаллической. Скорее всего, этот факт является следствием амфотерного поведения кремния как примеси. Опираясь на опыт предыдущих исследований процессов роста высоколегированных кремнием твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  [8,9], мы знаем достаточно для образования твердых растворов в системе  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$ .

Подтвердить наши предположения позволит использование высоко разрешающей рентгеновской дифракции и дальнейших расчетов параметров кристаллической решетки полученных твердых растворов. Поэтому изучение особенностей структуры и роста эпитаксиальных пленок мы проводили с использованием карт обратного  $q$ -пространства исследуемых образцов, поскольку именно они позволяют получать прямую информацию о рассогласовании параметров кристаллических решеток у эпитаксиальной пленки и подложки, разориентации или релаксации слоя, плотности дислокаций в нем, его мозаичности или кривизне. Для каждого образца нами были получены карты распределения интенсивности

дифрагированного излучения в  $q$ -пространстве вокруг симметричного (400) и асимметричного (511) узлов, которые приведены на рис. 1,  $a-j$ .

Анализ карт обратного пространства (рис. 1) позволяет сделать заключение о том, что эпитаксиальные твердые растворы растут на подложках GaAs(100) когерентно, с небольшим градиентом напряжений и состава в эпитаксиальном слое, о чем свидетельствуют положение и форма узлов в обратном пространстве как для симметричного, так и для асимметричного отражения. Отклонение линии интерференционных максимумов на карте узла (400) от направления  $q_x$  свидетельствует о росте на подложках, имевших изначальное угловое рассогласование с направлением (100).

Параметры кристаллической решетки в направлении  $a^\perp$  и в плоскости роста  $a^\parallel$  легко определяются исходя из данных, полученных при анализе карт обратного  $q$ -пространства для симметричного (400) и асимметричного (511) отражений. Величина  $a^\perp$  может быть определена на основе информации симметричного (400) рефлекса, как  $b_{400}^{epilayer} = \left(\frac{4^2}{a^\perp}\right)^{1/2}$ , или асимметричного,  $b_{500}^{epilayer} = \left(\frac{5^2}{a^\parallel}\right)^{1/2}$ .

Постоянная решетки твердых растворов  $a^v$  с кубической симметрией с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое в соответствии с линейной теорией упругости может быть рассчитана как [10]

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

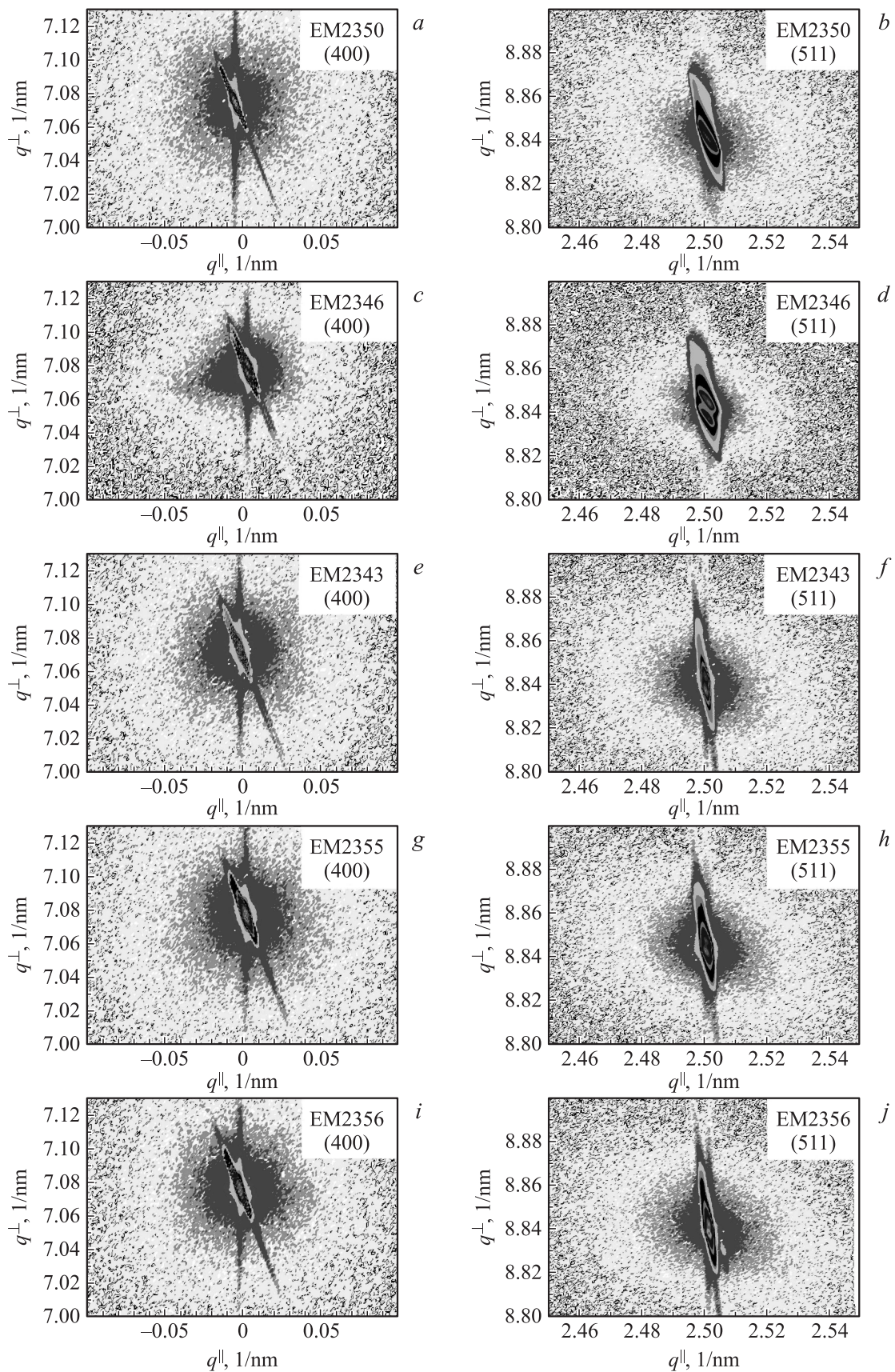
где  $v$  — коэффициенты Пуассона для эпитаксиальных слоев.

Ввиду того, что исследуемые нами образцы гетероструктур получены в области составов изопериодических GaAs, будем полагать, что зависимость различных параметров для твердых растворов будет линейной. Используя линейную интерполяцию, аналогичную той, что использовалась в нашей предыдущей работе [11,12], мы сможем записать закон Вегарда для системы твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$  изначальное через тройные, а затем через бинарные соединения. Таким образом, для четырехкомпонентного твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$  получим

$$\begin{aligned} a_{(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z} &= a_{Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y}(1-z) + a_{diamond}z \\ &= (a_{Al_xGa_{1-x}P_y} + a_{Al_xGa_{1-x}As}(1-y))(1-z) + a_{diamond}z. \end{aligned} \quad (2)$$

Учитывая, что легирование эпитаксиальных пленок на основе  $A^{III}B^V$  кремнием с высокими концентрациями приводит к образованию твердых растворов, а кроме того, принимая во внимание амфотерное поведение кремния как примеси, мы можем говорить об образовании твердых растворов вида  $(A^{III}B^V)_{1-z}Si_z$ .

С учетом вышесказанного, а также принимая во внимание, что рост пятикомпонентных твердых растворов происходит легированием тройного твердого раствора



**Рис. 1.** Карты обратного  $q$ -пространства, полученные вокруг узлов (400) и (511) гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} : \text{Si}/\text{GaAs}(100)$ .

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  атомами фосфора в большей и атомами кремния в меньшей концентрации соответственно, будем использовать для закона Вегарда твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  следующее соотношение [10]:

$$\begin{aligned} a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} &= a_{\text{AlAs}}x + a_{\text{GaAs}}(1-x) + cx(1-x) \\ &= 5.6533 + 0.00929(x - 0.143x^2), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $c = 0.001245$  — параметр кривизны.

Закон Вегарда для тройных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  используем в линейном приближении:

$$\begin{aligned} a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}} &= a_{\text{AlP}}x + a_{\text{GaP}}(1-x) \\ &= 5.4635x + 5.4508(1-x). \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, закон Вегарда для системы твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z$  в общем виде может быть записан следующим образом:

$$\begin{aligned} a_{(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z} &= [a_{\text{AlP}}x + a_{\text{GaP}}(1-x)]y \\ &+ [a_{\text{AlAs}}x + a_{\text{GaAs}}(1-x) + cx(1-x)](1-y)(1-z) \\ &+ a_{\text{diamond}}z = [5.4635x + 5.4508(1-x)]y + [5.6533 \\ &+ 0.00929(x - 0.143x^2)](1-y)(1-z) + 5.431z. \end{aligned} \quad (5)$$

При записи (4) были использованы значения параметров решетки бинарных соединений, приведенные в [13]:  $a_{\text{AlP}} = 5.4635 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{GaP}} = 5.4508 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Si}} = 5.431 \text{ \AA}$ .

Аналогично предполагая линейный характер зависимости коэффициентов Пуассона от концентрации атомов в твердом растворе, можем получить следующее соотношение:

$$\begin{aligned} v_{(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z} &= [v_{\text{AlP}}x + v_{\text{GaP}}(1-x)]y \\ &+ [v_{\text{AlAs}}x + v_{\text{GaAs}}(1-x) + cx(1-x)](1-y)(1-z) \\ &+ v_{\text{diamond}}z = [0.300x + 0.306(1-x)]y \\ &+ [0.325x + 0.312(1-x) + 0.001245x(1-x)] \\ &\times (1-y)(1-z) + 0.278z. \end{aligned} \quad (6)$$

Значения коэффициентов Пуассона для бинарных соединений были взяты из [13] и составили:  $v_{\text{AlP}} = 0.300$ ,  $v_{\text{AlAs}} = 0.325$ ,  $v_{\text{GaP}} = 0.306$ ,  $v_{\text{GaAs}} = 0.312$ ,  $v_{\text{InP}} = 0.359$ ,  $v_{\text{InAs}} = 0.352$ ,  $v_{\text{Si}} = 0.278$ .

Использование соотношений (2) и (5), а также результатов анализа карт обратного пространства для узлов (400) и (511) (см. табл. 3) позволяет нам рассчитать параметры кристаллической решетки пятикомпонентных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$  с учетом упругих напряжений. Кроме того, предполагая выполнение закона Вегарда для системы твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z$ , полученных изопериодичными

**Таблица 3.** Результаты высокоразрешающей рентгеновской дифракции

Образец	Состав, $x$	Lattice parameter $a^b$ , $\text{\AA}$
EM2350	GaAs	5.6533
EM2346	$\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$	5.6555
EM2438	$\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As} : \text{Si}(10^{-5})$	5.6553
EM2449	$(\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As})_{0.999}\text{Si}_{0.001}$	5.6549
EM2342	$\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}_{0.9999}\text{P}_{0.0001} : \text{Si}$	5.6564
EM2343	$(\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}_{0.995}\text{P}_{0.005})_{0.9997}\text{Si}_{0.0003}$	5.6554
EM2355	$(\text{Al}_{0.426}\text{Ga}_{0.574}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025})_{0.999}\text{Si}_{0.001}$	5.6517
EM2356	$(\text{Al}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}_{0.977}\text{P}_{0.023})_{0.997}\text{Si}_{0.003}$	5.6518

$\text{GaAs}$ , анализируя выражения (1), (3) и (5) и основываясь на расчете параметров кристаллической решетки и данных микроанализа, мы уточнили концентрации элементов, входящих в состав твердых растворов (см. табл. 3).

### 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  $k$  — коэффициент экстинкции. Для аргонового лазера с  $\lambda = 532 \text{ нм}$  при анализе системы  $\text{AlGaAs}$  такая глубина составляет приблизительно 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 [14] для кристаллов с алмазной структурой при обратном рассеянии от (100) поверхности могут наблюдаться только продольные оптические (ЛО) фононы, а появление поперечных оптических (ПО) фононов запрещено.

На рис. 2 приведены спектры рамановского рассеяния в геометрии  $x(y, z)\bar{x}$  для анализируемых образцов, скомпонованные для удобства в подгруппы: рис. 2, *a* — спектр гомоэпитаксиальной структуры; рис. 2, *b* — спектры гетероструктур на основе тройного  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  или четверного  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y$  твердого раствора; рис. 2, *c* — спектры гетероструктур на основе пятикомпонентных твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z$ .

Как видно из полученных результатов, в спектрах гетероструктур присутствуют все основные колебания, характерные для конкретного типа гетероструктуры (частоты колебаний представлены в табл. 4). Так, приведенный на рис. 2, *a* рамановский спектр гомоэпитаксиальной структуры  $\text{GaAs/GaAs}(100)$  (образец EM2350) содержит высокоинтенсивный продольный оптический фонon  $\text{LO}(\Gamma)$ , локализованный при  $\sim 293 \text{ см}^{-1}$ . Полученные экспериментальные данные, в том числе и форма спектра, для гомоэпитаксиального образца свидетельствуют о бездислокационном механизме такого типа роста и отличном структурном качестве пленки.



Таблица 4. Частоты активных мод рамановского рассеяния

Образец	GaAs $\omega_{LO}/\omega_{TO}$	AlAs $\omega_{LO}/\omega_{TO}$	GaP $\omega_{LO}$ , $\text{см}^{-1}$	$\omega_{La(L)}$ , $\text{см}^{-1}$	Si-like, $\text{см}^{-1}$
EM2350	291/26	—	—	—	—
GaAs	7	—	—	—	—
EM2346	279/26	376/35	—	197	—
$\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$	3	8	—	—	—
EM2438	278/26	360	—	197	—
$\text{Al}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{As} : \text{Si}(10^{-5})$	2	—	—	—	—
EM2449	279/26	379	—	196	—
$(\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As})_{0.999}\text{Si}_{0.001}$	3	—	—	—	—
EM2342	281/26	373/35	413	198	—
$\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}_{0.9999}\text{P}_{0.0001} : \text{Si}(10^{-5})$	3	9	—	—	—
EM2343	276/26	377/36	411	196	392
$(\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}_{0.995}\text{P}_{0.005})_{0.9997}\text{Si}_{0.003}$	3	0	—	—	—
EM2355	274/26	378/35	413	196	393
$(\text{Al}_{0.426}\text{Ga}_{0.574}\text{As}_{0.975}\text{P}_{0.025})_{0.999}\text{Si}_{0.001}$	3	6	—	—	—
EM2356	271/26	382/35	412	197	392
$(\text{Al}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}_{0.977}\text{P}_{0.023})_{0.997}\text{Si}_{0.003}$	3	6	—	—	—

Рамановские спектры гетероструктур EM2346, EM2438 и EM2449 (рис. 2, *b*) содержат продольные LO и поперечные TO оптические фононные моды GaAs и AlAs в точке  $\Gamma$ , локализованные около  $\sim 267$  и  $\sim 380 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Следует отметить, что в рамановском спектре гетероструктуры EM2449, твердый раствор которой легирован кремнием с высокой концентрацией, интенсивность поперечной TO моды колебаний GaAs (запрещенной правилами отбора, но присутствующей в спектре) выше, чем разрешенной продольной LO. Скорее всего, это является следствием нарушений симметрии кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки вследствие ее легирования.

Основными колебаниями, присутствующими в спектрах рамановского рассеяния гетероструктур на основе пятикомпонентных твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z$ , являются продольные (разрешенные) и поперечные (запрещенные) оптические колебания GaAs и AlAs, а также продольная мода GaP.

Эксперимент показывает, что во всех спектрах рамановского рассеяния изученных гетероструктур помимо основных присутствуют ряд дополнительных мод. К этим колебаниям можно отнести моду с частотой  $\sim 190 \text{ см}^{-1}$ , появление которой обусловлено возникновением продольного акустического фонона LA, локализованного в точке L зоны Бриллюэна. Появление продольных акустических фононов LA(L), скорее всего, вызвано возникновением структурного беспорядка, при замещении атомов в металлической и неметаллической подрешетках [15].

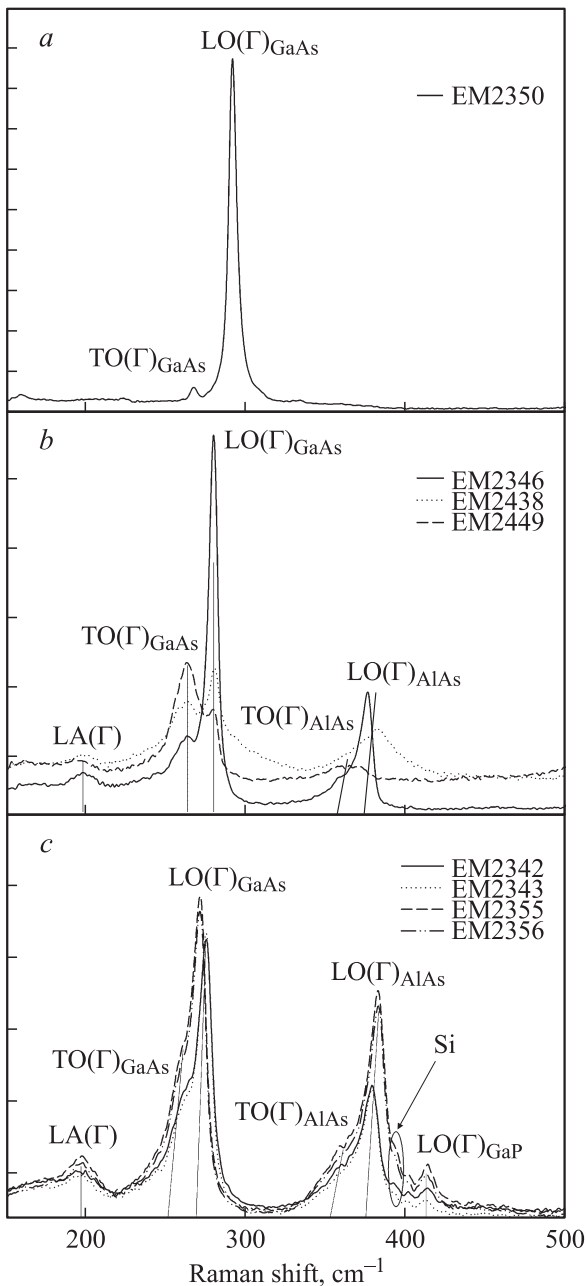
Спектры рамановского рассеяния гетероструктур с высокой концентрацией кремния в твердом растворе содержат дополнительную моду, локализованную в области  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ . В соответствии с результатами наших предыдущих работ [8,9] появление колебаний с

частотами, близкими к  $390 \text{ см}^{-1}$ , связано с тем, что атомы кремния Si занимают места в металлической подрешетке  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  или  $\text{Si}_{\text{Al}}$ , т.е. появляется связь Si–As. Из полученных результатов хорошо видно, что интенсивность дополнительной моды зависит от начального потока источника кремния — силана и температуры подложкодержателя в процессе роста. Чем больше поток силана и ниже температура, тем выше концентрация кремния в пятикомпонентном твердом растворе. Эти данные согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований, а также результатами наших предыдущих работ, посвященных изучению твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{Si}_y$ .

Рамановский сдвиг основных активных оптических мод в спектрах гетероструктур зависит от соотношения атомов в металлической и неметаллической подрешетках твердого раствора. Что касается значений частот основных активных мод GaAs, AlAs и GaP, то они достаточно хорошо согласуются с результатами исследований [16,17] тройных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  методами рамановского рассеяния.

### 3.3. Фотолюминесцентная спектроскопия

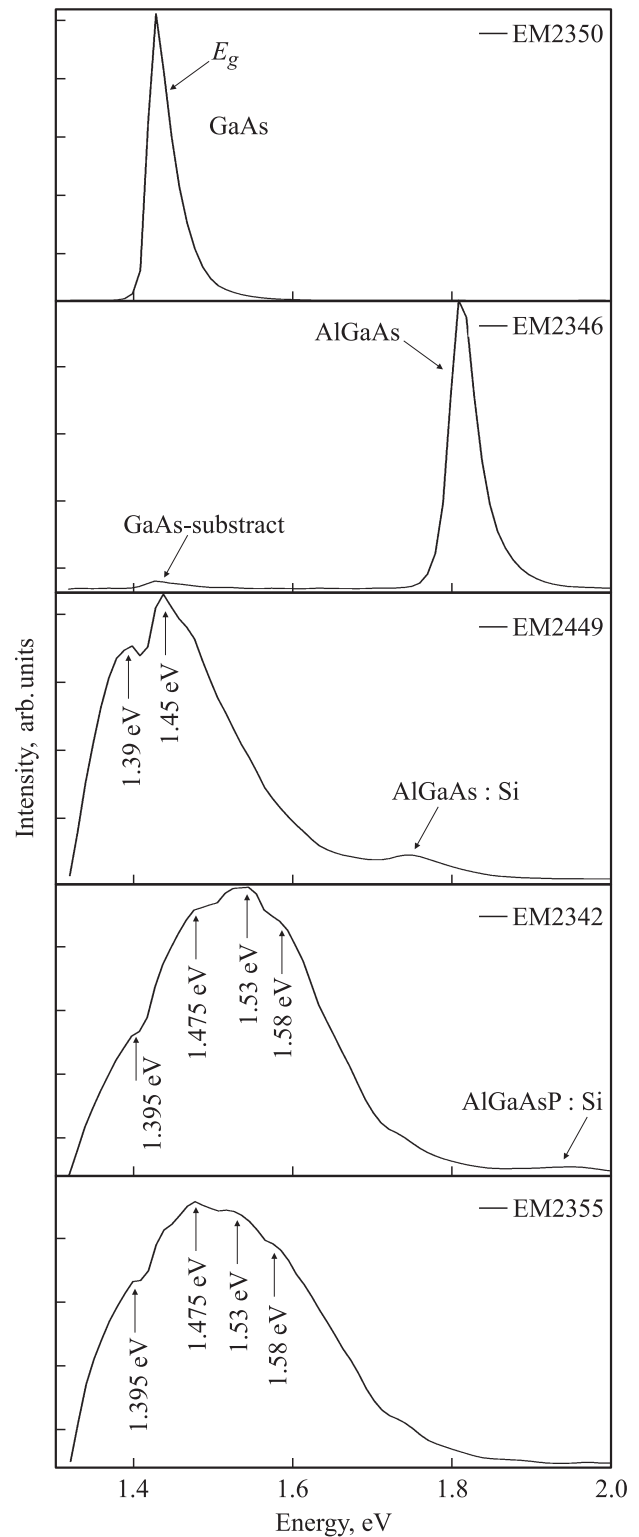
Изменение состава и стехиометрии твердых растворов, в том числе пятикомпонентных в случае образования глубоких уровней и более сложных дефектов и комплексов в твердом растворе, сопровождается разрывом связи донор–кристалл и смещением атома донора, изменением длин связей в кристаллической решетке. Все вышеперечисленные изменения в твердом растворе должны проявиться в энергетических характеристиках материала и найти отражение в спектрах фотолюминесценции. Спектры фотолюминесценции некоторых из исследуемых образцов, приведенные на рис. 3, были получены при комнатной температуре в области 1.3–2.0 эВ



**Рис. 2.** Спектры рамановского рассеяния гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} : \text{Si}/\text{GaAs}(100)$ .

с возбуждением от аргонового лазера с длиной волны  $\lambda = 514.5$  нм. Как видно из экспериментальных данных, эмиссия от гомоэпитаксиального образца GaAs/GaAs (EM2350) представляет собой высокоинтенсивный пик с энергией  $E_g = 1.43$  эВ, что отлично согласуется с литературными данными. Спектр фотолюминесценции образца EM2346, являющийся классической гетероструктурой  $\text{Al}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ , содержит две эмиссионные полосы с энергиями, локализованными около  $E_1 \approx 1.43$  эВ и  $E_2 = 1.81$  эВ, совпадающие по своим положениям с люминесценцией от подложки и твердого раствора. Наибольший интерес представляют со-

бой спектры фотолюминесценции от образцов EM2449, EM2342 и EM2355, которые представляют собой гетероструктуры на основе многокомпонентных твердых растворов. В спектрах фотолюминесценции этих об-



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y} : \text{Si}/\text{GaAs}(100)$ , полученные при комнатной температуре.

**Таблица 5.** Энергия пиков эмиссии в спектрах фотолюминесценции гетероструктур на основе твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$

Образец	Экспериментальные положения пиков, эВ					
	GaAs	Глубокий уровень				$(Al_xGa_{1-x}P_y)_{1-z}Si_z$ твердый раствор
EM2350	1.43	—	—	—	—	1.81
EM2346	1.43	—	—	—	—	
EM2449		1.39	1.45	—	—	1.74
EM2342		1.39	1.47	1.53	1.58	1.935
EM2355		5	5			—
		1.39	1.47	1.53	1.58	
		5	5			

разов присутствует высокоинтенсивная широкая эмиссионная полоса, расположенная в области с энергией  $E \approx 1.3-1.65$  эВ и имеющая ряд особенностей в виде плечей. Кроме того, в спектрах гетероструктур EM2449 и EM2342 присутствует низкоинтенсивная эмиссия, сдвинутая в высокоэнергетическую область. Энергии эмиссионных пиков в спектрах фотолюминесценции исследованных гетероструктур приведены в табл. 5.

На основе вышеописанной линейной интерполяционной схемы для закона Вегарда пятикомпонентного твердого раствора  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$  по аналогии можем записать зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации атомов в твердом растворе:

$$E_{g(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z} = E_{gAl_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y}(1-z) + E_{g\text{diamond}z} = [E_{gAl_xGa_{1-x}P_y} + E_{gAl_xGa_{1-x}As}(1-y)] \times (1-z) + E_{g\text{diamond}z}. \quad (7)$$

Учитывая, что рост пятикомпонентных эпитаксиальных пленок был выполнен путем легирования тройных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  (с  $x < 45$  ат%) малыми концентрациями фосфора и кремния, можем записать зависимость ширины запрещенной зоны  $Al_xGa_{1-x}As$  от концентрации в соответствии с [18]:

$$E_{gAl_xGa_{1-x}As} = 1.43 + 1.707x - 1.437x^2 + 1.31x^3. \quad (8)$$

Для твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}P$  зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации имеет вид

$$E_{gAl_xGa_{1-x}P} = 2.261 + 0.219x. \quad (9)$$

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

$$E_{g(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z} = [(2.261 + 0.219x)y + (1.43 + 1.707x - 1.437x^2 + 1.31x^3)(1-y)](1-z) + 15.3z. \quad (10)$$

Величина ширины запрещенной зоны алмаза  $E_{g\text{diamond}} = 15.3$  эВ была взята из работы [18].

Используя соотношение (10) для  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$ , можем определить энергии эмиссий  $E_g(x, y, z)$  в спектрах фотолюминесценции, соответствующие ширинам запрещенных зон твердых растворов. Расчет показывает, что сдвинутая в высокоэнергетическую область низкоинтенсивная эмиссия в спектрах образцов EM2449 и EM2342 представляет собой фотолюминесценцию от многокомпонентных твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$  этих гетероструктур.

В нашей предыдущей работе [9], посвященной исследованиям высоколегированных гетероструктур на основе четверных твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$ , было показано, что при уровне легирования кремния  $n_{Si} \approx 0.1$  ат% в структуре твердых растворов могут возникать глубокие уровни — DX-центры, которые расположены ниже потолка зоны проводимости на величину порядка 500 мэВ. Также нам удалось показать, что в спектрах фотолюминесценции гетероструктур, легированных высокими концентрациями кремния, происходит гашение основных экситонных полос, что 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 фактом, что тетрагональное сжатие в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}As$  должно привести к изменению зонной структуры [19].

Исходя из полученных нами в данной работе экспериментальных данных в случае образования многокомпонентных твердых растворов с кремнием  $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}Si_y$  и  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$ , выращенных на подложках GaAs(100), мы не только наблюдаем образование DX-центров, но и имеем высокую степень дисторсии у эпитаксиальной пленки в направлении роста (тетрагональные искажения), что приводит к изменению характера зонной структуры и отсутствию разрешенных для твердых растворов оптических переходов зона-зона. Энергия оптической активации глубоких уровней, возникающих в многокомпонентных твердых растворах  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y)_{1-z}Si_z$ , напрямую зависит от концентрации легирующей примеси — кремния и в соответствии с нашими расчетами лежит в пределах 350–400 мэВ.

#### 4. Обсуждение полученных результатов

Совместный анализ экспериментальных данных, полученных методами высокоразрешающей рентгеновской дифракции, элементного микроанализа, холловских измерений, рамановского рассеяния, фотолюминесцентной спектроскопии, а также расчетов на основе экспериментальных данных, позволяет сделать некоторые выводы о влиянии легирования фосфором и кремнием на структуру и оптические свойства исследованных гетероструктур.

Так, исследования, выполненные методами высокоразрешающей рентгеновской дифракции, показали,



что полученные твердые растворы растут когерентно на монокристаллической подложке и имеют хорошее структурное качество, что прослеживается по форме симметричных и асимметричных рефлексов в обратном пространстве. Изменения параметров кристаллической решетки пятикомпонентных твердых растворов  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z$  от состава образца подчиняется введенному закону Вегарда для этой системы и хорошо прослеживается по положению основных разрешенных активных мод в рамановских спектрах.

Введение фосфора и кремния в тройной твердый раствор  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в виде примеси с высокими концентрациями приводит к образованию пятикомпонентных твердых растворов. При этом кремний ведет себя и как амфотерная примесь, т.е. занимает регулярные узлы как в металлической, так и неметаллической подрешетках. Помимо этого, введение кремния в твердые растворы с концентрацией  $\sim 0.01 \text{ ат}\%$  приводит к образованию в структуре глубоких уровней — DX-центров, появление которых коренным образом сказывается на энергетических характеристиках полученных материалов. Так, в спектрах фотолюминесценции происходит гашение основных эмиссионных полос, вследствие того что DX-центры образуют уровни в запрещенной зоне, оптические переходы с которых являются более выгодными.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 12-02-33040 и № 12-02-31003, а также частично поддержана ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы.

This work was partially supported by Notre Dame University Integrated Imaging Facility. We acknowledge the Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF, [www.kit.edu/knmf](http://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).
- [2] *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*, пер. с англ. под ред. Л. Ченга, К. Плога (М., Мир, 1989).
- [3] P.V. Seredin, A.V. Glotov, V.E. Ternovaya, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, L.S. Vavilova, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **45** (11), 1433 (2011).
- [4] Д.А. Винокуров, В.А. Капитонов, А.В. Лютецкий и др. ФТП, **46** (10), 1344 (2012).
- [5] А.А. Мармалюк, М.А. Ладугин, И.В. Яроцкая и др. *Квант. электрон.*, **41** (1), 15 (2012).
- [6] *Materials Issues For Vcsel Operation and Reliability / Degree of Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering / David Todd Mathes. August 2002.*
- [7] В.И. Борисов, В.А. Сабликов, И.В. Борисова, А.И. Чмиль. ФТП, **33** (1), 105 (1999).
- [8] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Physica B: Condens Matter.*, **405**, 22, 15, 4607–4614 (2010).
- [9] P.V. Seredin, A.V. Glotov, V.E. Ternovaya, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **45** (4), 481 (2011).
- [10] D. Zhou, B.F. Usher. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 1461 (2001).
- [11] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Appl. Surf. Sci.* **267**, 181 (2013).
- [12] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, A.S. Lenshin, M.S. Smirnov, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **46** (6), 719 (2012).
- [13] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, R. Ram-Mohan. *J. Appl. Phys.*, **89**, 5815 (2001).
- [14] W. Hayes, R. Loudon. *Scattering of Light by Crystals* (John Wiley & Sons, N.Y., 1978).
- [15] B. Jusserand, J. Sapriel. *Phys. Rev. B*, **24**, 7194 (1981).
- [16] D.J. Lockwood, Z.R. Wasilewski. *Phys. Rev. B*, **70**, 155 202 (2004).
- [17] D.P. Bour, J.R. Shealy, A. Ksendzov, Fred Pollak. *J. Appl. Phys.*, **64**, 6456 (1988).
- [18] Yu.A. Goldberg. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, ed. by M. Levinshstein, S. Rumyantsev and M. Shur (World Scientific, London, 1999) vol. 2, p. 1.
- [19] S. Laref, S. Mec-abih, B. Abbar, B. Bouhafs, A. Laref. *Physica B*, **396**, 169 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

## Structure and optical property $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z/\text{GaAs}(100)$ heterostructures

P.V. Seredin, A.V. Glotov, A.S. Lenshin, I.N. Arsenyev\*,  
D.A. Vinokurov\*, Tatiana Prutskij<sup>+</sup>, Harald Leiste<sup>•</sup>,  
Monika Rinke<sup>•</sup>

Voronezh State University,  
Universitetskaya pl. 1, Voronezh,  
394893 Russia

\* Ioffe Physical Technical Institute  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Instituto de Ciencias,  
Benemerita Universidad Autonoma de Puebla,  
Privada 17 Norte, No 3417,  
Col San Miguel Huyeotlipan,  
72050 Puebla, Pue., Mexico, prutskij@yahoo.com  
<sup>•</sup> Karlsruhe Nano Micro Facility  
H.-von-Helmholtz-Platz 1,  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

**Abstract** We investigated MOCVD epitaxial heterostructures based on  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ternary solid solutions, obtained in the range of compositions  $x \approx 0.20-0.50$  and doped with high concentrations of phosphorus and silicon atoms. Using the methods of high-resolution X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, Raman and photoluminescence spectroscopy we have shown that grown epitaxial films represent five-component  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y)_{1-z}\text{Si}_z$  solid solutions.