

## Эпитаксиальные твердые растворы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Mg}$ с различным типом проводимости

© П.В. Середин<sup>1</sup>, А.С. Леньшин<sup>1</sup>, И.Н. Арсентьев<sup>2</sup>, А.В. Жаботинский<sup>2</sup>, Д.Н. Николаев<sup>2</sup>,  
И.С. Тарасов<sup>2</sup>, В.В. Шамахов<sup>2</sup>, Tatiana Prutskij<sup>3</sup>, Harald Leiste<sup>4</sup>, Monika Rinke<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 72050 Puebla, Pue., Mexico

<sup>4</sup> Karlsruhe Nano Micro Facility,  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

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

(Получена 2 июня 2016 г. Принята к печати 14 июня 2016 г.)

На основе методов высокоразрешающей рентгеновской дифракции, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии исследованы структурные, оптические и энергетические свойства эпитаксиальных гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Mg}/\text{GaAs}(100)$  с различной степенью легирования магнием. Показано, что подбором технологических условий в твердом растворе  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Mg}$  может быть достигнут не только различный тип проводимости, но и существенно различная концентрация носителей заряда в эпитаксиальной пленке.

DOI: 10.21883/FTP.2017.01.44007.8342

### 1. Введение

Прогресс в производстве полупроводниковых наногетероструктур обусловлен потребностью высокотехнологичных производств в оптоэлектронных компонентах с новыми функциональными характеристиками. Поэтому огромное количество работ в области физики и технологии полупроводниковых гетероструктур посвящено методам их формирования с использованием средств молекулярно-лучевой и МОС-гидридной эпитаксии [1,2]. Не менее значимыми являются работы по изучению закономерностей легирования эпитаксиальных гетероструктур на основе соединений группы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , поскольку высокая производительность оптоэлектронных компонент на их основе может быть обеспечена лишь при условии однозначных представлений о структурных, оптических и энергетических свойствах материалов гетеропары, а также понимании процессов и закономерностей легирования эпитаксиальных твердых растворов акцепторными и донорными примесями. Примеси вводятся в полупроводниковый слой с целью контролируемого управления типом проводимости, а также целым рядом электрооптических свойств [3–5].

Легирование GaAs, а также твердых растворов на его основе различными примесями является давней проблемой. Тем не менее ежегодно наращиваемое использование GaAs-наногетероструктур в устройствах оптоэлектроники заставляет исследователей искать решение старых проблем и по-новому взглянуть на классические материалы [6–11].

Разработка новых методов легирования [12], включающих точный контроль уровня легирования [13] и новые способы реактивации примесей [14,15], привела к значительному улучшению качества эпитаксиальных слоев и,

как следствие, расширила сферу их применения [16,17]. Основными легирующими примесями в  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  являются углерод и кремний. Однако, несмотря на их частое использование и высокую степень изученности их поведения в качестве примесей, перед исследователями все еще стоит целый ряд неразрешенных проблем, связанных с их потенциальным применением [10,18]. Эти факторы являются предпосылкой к поиску новых легирующих элементов, а также механизмов легирования.

Так, в настоящее время для создания  $p$ -типа легирующей примеси в эпитаксиальных слоях GaAs, AlGaAs активно используется Be, имеющий высокие коэффициенты инкорпорации, а также низкое давление паров при обычных температурах роста. Тем не менее из-за высокой токсичности исследователи все чаще ищут альтернативы Be, которые не будут настолько токсичными и канцерогенными. Среди возможных вариантов наиболее перспективным является магний [19–21]. Использование Mg весьма предпочтительно, так как он имеет большую растворимость и, встраиваясь в катионные узлы твердых растворов на основе  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , представляет собой неглубокий акцепторный уровень [22–25]. Кроме того, легированные магнием эпитаксиальные слои имеют более низкое удельное сопротивление при аналогичном составе, нежели при использовании аналогичных примесей для создания  $p$ -типа легирующей примеси.

Известно, что подвижность носителей и их концентрация в легированном магнием слое  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  в сильной степени зависит от мольной доли алюминия и соотношения As/Ga.

В работах [26–29], посвященных исследованиям роста  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с примесью магния, показано, что их рост методами молекулярно-лучевой или МОС-гидридной

Таблица 1. Данные технологии роста гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As:Mg/GaAs(100)$ 

Образец	Состав, $x$	$T_{growth}, ^\circ C$	$T_{barboter}, ^\circ C$	Тип проводимости и концентрация носителей, $cm^{-3}$	Молярный поток Mg, моль/мин
EM2916	0.10	700	18	$p = 1.2 \cdot 10^{15}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$
EM2918	0.10	700	14	$p = 1.2 \cdot 10^{17}$	$8.8 \cdot 10^{-9}$
EM2921	0.10	700	10	$n = 7.0 \cdot 10^{14}$	$5.8 \cdot 10^{-9}$

эпитаксии на GaAs (100) подложках приводит к снижению концентрации носителей заряда в  $Al_xGa_{1-x}As$  слое с  $10^{17}$  до  $10^{14} cm^{-3}$ . Это различие в концентрации носителей объясняли резким снижением концентрации Mg в III–V эпитаксиальных слоях с увеличением температуры подложки.

Стремление исследователей получить эпитаксиальные слои с 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 комплексом структурных и спектральных методов свойств эпитаксиальных слоев твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$ , легированных магнием.

## 2. Объекты и методы исследования

Эпитаксиальные гетероструктуры на основе твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As:Mg$  были получены методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs (100). Эпитаксия проводилась на установке Emco GS 3100 при пониженном давлении в реакторе 0.1 атм. и высокой скорости вращения подложкодержателя 1000 об/мин.

Для всех образцов был задан следующий состав твердого раствора  $Al_{0.103}Ga_{0.897}As$ . Скорость роста слоя была 625 Å/мин, температура роста 700°C, а толщина слоя 2 мкм.

В качестве источников алюминия и галлия использовались триметилалюминий ( $Al(CH_3)_3$ ) и триметилгаллий ( $Ga(CH_3)_3$ ) соответственно. Источником элементов пятой группы был арсин ( $AsH_3$ , 100%). Для легирования твердых растворов AlGaAs магнием поток газа-носителя (водорода) пропускаться через барботер с бисциклопентодиенилом магния ( $Mg(C_5H_5)_2$ ). Величина потока через барботер 5  $cm^3$ /мин. Температура барботера для различных образцов менялась в диапазоне 10–18°C, а давление поддерживалось 0.5 атм. Технологические характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Структурное качество образцов и определение параметров решеток твердых растворов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Seifert 3003 HR с 4 кружным 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 спектрометре Renishaw 1000, оснащенный микроскопом с объективом  $\times 50$  NPlan. В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер с длиной волны 514.5 нм. Мощность лазерного пучка не превышала 3 мВт.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) гетероструктур были получены при комнатной температуре от поверхности образцов по стандартной методике с помощью монохроматора TRIAX550, оснащенного CCD детектором, охлаждаемым жидким азотом. Для возбуждения спектров ФЛ использовался аргоновый лазер с длиной волны 514.5 нм. Фокусировка луча на поверхность проводилась с помощью 10 $\times$  объектива.

Концентрация носителей и тип проводимости определялись с помощью эффекта Холла при комнатной температуре (см. табл. 1).

## 3. Результаты исследований и их обсуждение

### 3.1. Рентгеновский микроанализ

Использование метода рентгеновского микроанализа позволило уточнить концентрации элементов, входящих в полученные эпитаксиальные пленки. Для анализа использовалось ускоряющее напряжение электронов 20 кВ. Были проведены исследования участков образцов размером 750  $\times$  750 мкм. Эффективная глубина микроанализа составила около 0.5 мкм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что концентрации атомов в эпитаксиальной пленке незначительно отличаются от тех, что заданы на этапе роста. Определенный экспериментально состав твердых растворов оказался следующим  $Al_{0.103}Ga_{0.897}As$ .

Проводя измерения концентраций свободных носителей заряда в полученных эпитаксиальных пленках при комнатной температуре для выращенных образцов, обнаружено, что при понижении температуры барботера от 18 до 14°C происходит увеличение концентрации дырок в слое, а при дальнейшем понижении температуры барботера до 10°C происходит смена типа проводимости с  $p$ -типа на  $n$ -тип.

### 3.2. Высокорастворимая рентгеновская дифракция

В современных исследованиях полупроводниковых наногетероструктур использование метода высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии позволяет решать целый ряд задач, среди которых определение параметров эпитаксиальных структур, уточнение состава слоев, разделение деформаций и разориентаций в эпитаксиальных слоях, а также определение степени релаксации параметров кристаллической решетки эпитаксиальных слоев к параметру подложки в гетероструктурах [9,25,30,31].

Наиболее оптимальным подходом к анализу структуры и изменений в ней с использованием рентгеновских дифракционных методов анализа является картирование обратного пространства, которое позволяет видеть наличие дефектов и градиентов напряжений или состава в эпитаксиальном слое за счет изменения распределения интенсивности дифрагированного излучения вокруг узла решетки.

Хорошо известно, что параметры кристаллической решетки эпитаксиального слоя гетероструктуры как в направлении роста ( $a^\perp$ ), так 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  $q_{400}^{\text{epilayer}} = (h^2/a^\perp)^{1/2}$  или асимметричного рефлекса  $q_{500}^{\text{epilayer}} = (h^2/a^\perp)^{1/2}$ , в то время как параметр  $a^\parallel$  задается, учитывая данные лишь асимметричного отражения (511), следующим соотношением:

$$q_{011}^{\text{epilayer}} = \left( \frac{(k^2 + l^2)^2}{a^\parallel} \right)^{1/2}.$$

Здесь  $q_{500}$  и  $q_{011}$  — вектора решетки в обратном  $q$ -пространстве.

Вводя коэффициент Пуассона для кубического кристалла  $\nu$ , параметр кристаллической решетки эпитаксиальной пленки с учетом внутренних напряжений, обозначаемый стандартно как  $a^\nu$ , может быть рассчитан следующим образом в соответствии с линейной теорией упругости:

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

Ввиду того что исследуемые образцы гетероструктур были выращены в области составов, изопериодических подложке GaAs (100), будем использовать линейные интерполяции для закона Вегарда, коэффициентов Пуассона и зависимости ширины запрещенной зоны от состава аналогичные тем, что использовались в наших предыдущих работах [9,10,32,33].

Таким образом, для эпитаксиальной пленки  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , выращенной на подложке GaAs с учетом линейной зависимости для коэффициента Пуассона

$$\nu_{\text{Al}_x\text{B}_{1-x}\text{C}} = x\nu_{\text{AC}} + (1-x)\nu_{\text{BC}},$$

приведенное выше выражение имеет следующий вид:

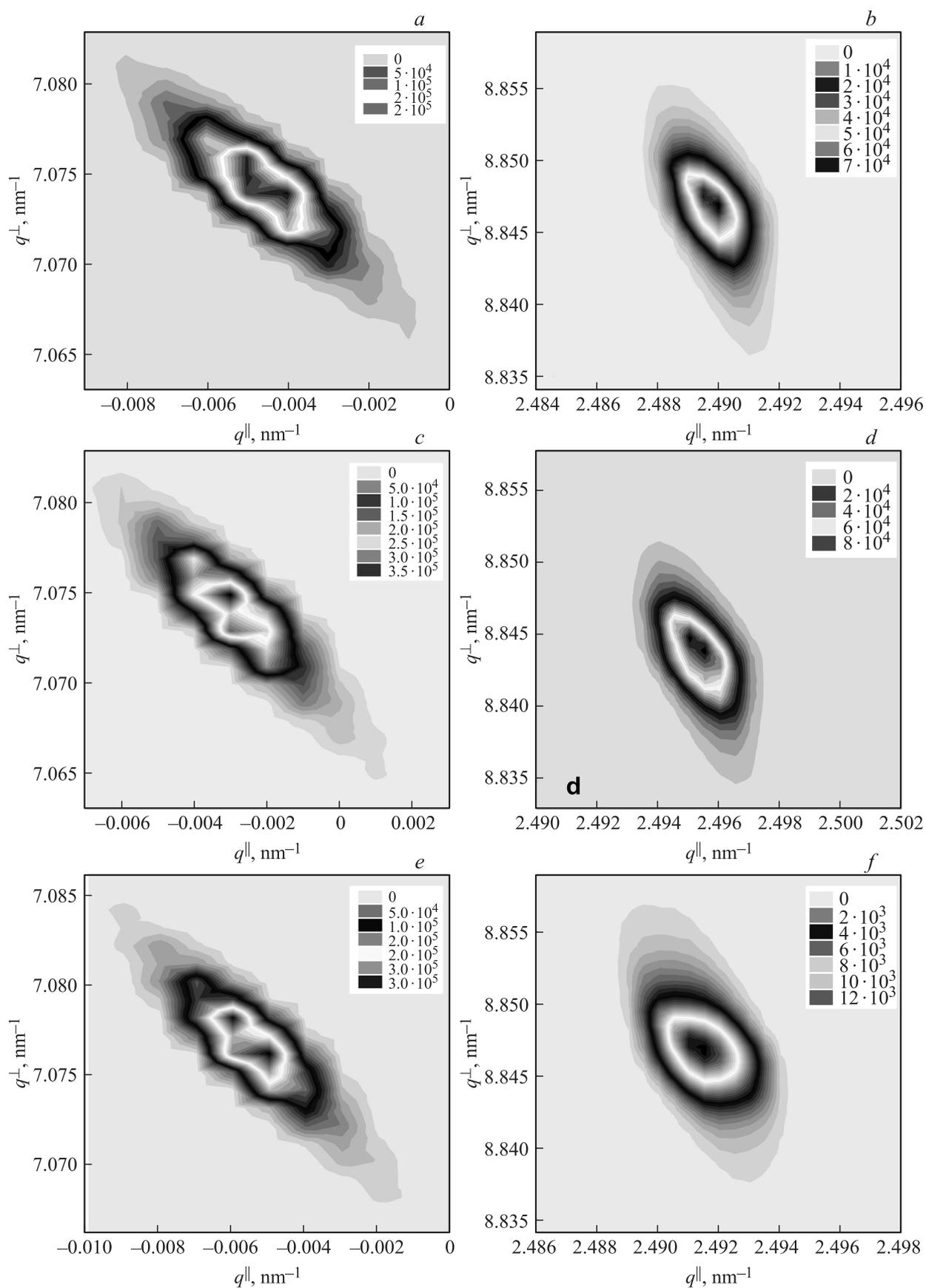
$$\begin{aligned} a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^x &= a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^\perp \frac{1 - (x \cdot x_{\text{AlAs}} + (1-x)x_{\text{GaAs}})}{1 + (x \cdot x_{\text{AlAs}} + (1-x)x_{\text{GaAs}})} \\ &+ a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}^\parallel \frac{2(x \cdot x_{\text{AlAs}} + (1-x)x_{\text{GaAs}})}{1 + (x \cdot x_{\text{AlAs}} + (1-x)x_{\text{GaAs}})}. \end{aligned} \quad (2)$$

На рис. 1 приведены карты распределения интенсивности дифрагированного излучения вокруг узла обратной решетки от плоскостей (400) (симметричный скан) и (511) (асимметричный скан) для исследованных в работе образцов. Хорошо видно, что распределение интенсивностей дифрагированного излучения для симметричного и асимметричного сканов всех образцов представляют собой единственный рефлекс (узел). Детальный анализ карт обратного рассеяния позволил установить, что для всех трех образцов вектора обратной решетки в плоскости роста, а следовательно, и параметры решетки эпитаксиальной пленки и подложки совпадают. Это означает, что эпитаксиальная пленка на подложке растет согласованной по параметру решетки. В то же время, как следует из прецизионного рассмотрения результатов картирования обратного пространства, в направлении роста эпитаксиальной пленки ее параметр отличается от параметра решетки монокристаллической подложки GaAs.

В табл. 2 приведены величины рассогласования векторов решетки  $q^\perp$  и  $q^\parallel$  в обратном пространстве, определенные исходя из карт (400) и (511). У всех образцов оказалась одинаковой величина рассогласования в направлении роста эпитаксиальной пленки, что свидетельствует о росте пленок одинакового состава, идеально согласованных по параметру в плоскости роста и находящихся в напряженном состоянии, но при этом не испытывающих композиционного распада.

Качественный анализ карт обратного пространства также позволяет сделать несколько важных выводов. Хорошо видно (особенно для асимметричного скана), что форма узла в обратном пространстве у различных образцов меняет свою форму. Уширение узла (511) в направлении  $q^\parallel$  (см. рис. 1, *b, d, f*) указывает на наличие дефектов в пленке. Наибольшее уширение узла (511) отмечено для образца EM2921, который имеет наименьшую концентрацию носителей зарядов и  $n$ -тип проводимости.

Отклонение линии интерференционных максимумов на карте узла (400) от направления  $q^\perp$  для всех образцов гетероструктур свидетельствует о росте на подложках, имевших изначально угловое рассогласование с направлением (100).



**Рис. 1.** Карты обратного  $q$ -пространства, полученные вокруг узлов (400) (слева) и (511) (справа) гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As:Mg/GaA(100)$ . *a, b* — EM2916; *c, d* — EM2918; *e, f* — EM2921.

Таблица 2. Результаты высокоразрешающей рентгеновской дифракции

Образец	Компонента гетероструктуры	Узел обратной решетки				Состав, $x$	Параметр решетки $a^{  }$ , Å
		(400)		(511)			
		$q^{\perp}$ , нм <sup>-1</sup>	$q^{\parallel}$ , нм <sup>-1</sup>	$q^{\perp}$ , нм <sup>-1</sup>	$q^{\parallel}$ , нм <sup>-1</sup>		
		$\Delta a^{\perp}$ , нм <sup>-1</sup>	$\Delta q^{\parallel}$ , нм <sup>-1</sup>	$\Delta q^{\perp}$ , нм <sup>-1</sup>	$\Delta q^{\parallel}$ , нм <sup>-1</sup>		
EM2916	GaAs подложка	7.0755	-0.0040	8.8445	2.4900	—	5.6532
	Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As слой	+0.0020	0	+0.0025	0	0.103	5.6541
EM2918	GaAs подложка	7.0755	-0.0030	8.8440	2.4950	—	5.6532
	Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As слой	+0.0020	0	+0.0025	0	0.103	5.6541
EM2921	GaAs подложка	7.0760	-0.0050	8.8445	2.4915	—	5.6532
	Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As слой	+0.0020	0	+0.0025	0	0.103	5.6541

Предполагая выполнение закона Вегарда для системы твердых растворов Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As:Mg, полученных изопериодичными к подложке GaAs, анализируя выражение (1) и основываясь на расчете параметров кристаллической решетки и данных микроанализа, в табл. 2 приведены уточненные концентрации элементов, входящих в состав твердых растворов. В табл. 2 также приведены параметры кристаллической решетки с учетом упругих напряжений, определенные для эпитаксиальных твердых растворов на основе экспериментальных данных из карт рассеяния интенсивности в обратном пространстве, данных микроанализа и закона Вегарда.

### 3.3. Рамановское рассеяние

Эффективная глубина анализа при рамановском рассеянии может быть определена из соотношения  $\lambda/2\pi k$ , где  $k$  — коэффициент экстинкции. Используя аргоновый лазер с длиной волны  $\lambda = 532$  нм для анализа гетероструктур на основе твердых растворов Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, было установлено, что глубина проникновения лазерного излучения, а следовательно, и глубина анализа не превышают 500 нм. Таким образом, мы можем с уверенностью говорить о том, что используя лазер с данной длиной волны в методе рамановской спектроскопии, мы получим информацию лишь от слоя твердого раствора.

Исходя из анализа тензоров рамановского рассеяния [34] хорошо известно, что согласно правилам отбора, полученным для кристаллов с алмазной структурой, при обратном рассеянии от (100) поверхности могут наблюдаться только LO-фононы, а появление TO-фононов запрещено.

На рис. 2 представлены спектры рамановского рассеяния в геометрии  $x(y, z)\bar{x}$  для гетероструктур Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As:Mg с различным уровнем легирования Mg. Как видно из полученных результатов, в спектрах гетероструктур присутствуют продольные оптические фононные моды LO<sub>Ga-As</sub> и LO<sub>Al-As</sub>, характерные для твердых растворов Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Из рис. 2 хорошо видно, что частоты LO-колебаний для всех образцов совпада-

ют. Это подтверждают результаты высокоразрешающей рентгеновской дифракции об одном и том же составе твердого раствора у всех гетероструктур.

Следует отметить, что в экспериментальных рамановских спектрах всех гетероструктур присутствуют запрещенные правилами отбора поперечные TO-моды колебаний TO<sub>Ga-As</sub> и TO<sub>Al-As</sub> (см. вставку на рис. 2), что является следствием нарушений в симметрии кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки.

Более детальный анализ результатов рамановского рассеяния (см. вставку на рис. 2) позволил обнаружить возникновение в спектрах для гетероструктур Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As:Mg дополнительной слабоинтенсивной (на фоне основных колебаний) моды с частотой  $\omega \sim 510-530$  см<sup>-1</sup>. Анализируя полученные результаты, а также технологические условия роста гетероструктур (табл. 1), видно, что интенсивность этой фононной моды изменяется в зависимости от температуры источника магния. Логично было бы предположить, что появление этого колебания может быть следствием возникновения колебаний атомов магния с ближайшими соседями.

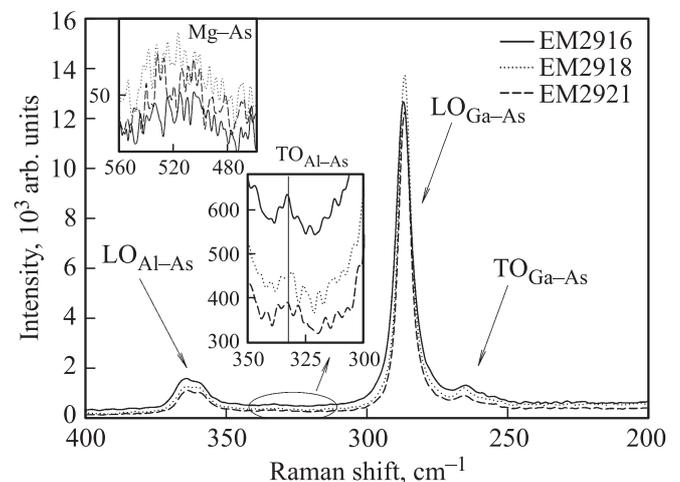


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния гетероструктур Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As:Mg/GaAs (100).

Подтвердить высказанные предположения мы смогли, основываясь на простейшем расчете частот колебаний ближайших соседей для алмазоподобной решетки на основе модели, предложенной Харрисоном [35] и успешно апробированной в [32,36].

Определяя силовые константы  $C_0$  и  $C_1$  как

$$C_0 = (3a^3/16)(c_{11} + 2c_{12}),$$

$$C_1 = (a^3/16)(c_{11} - c_{12}), \quad (3)$$

где  $a$  — параметр кристаллической решетки исходя из данных высокоразрешающей дифракции,  $c_{11}$  и  $c_{12}$  — коэффициенты тензора напряжений для твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$ .

Таким образом, частоту LO-фонона возникающих колебаний можно оценить как

$$\omega_{LO}^2 = (8/3\mu d^2)(C_0 + 8C_1), \quad (4)$$

где  $\mu$  — приведенная масса колеблющихся атомов,  $d$  — расстояние между ними. Ввиду малых концентраций легирующей примеси в образцах, мы использовали коэффициенты тензора напряжений GaAs [37]. Расстояние между ближайшими соседями может быть рассчитано исходя из свойств решетки сфалерита, в которую кристаллизуется  $Al_xGa_{1-x}As$ .

Расчеты в данном приближении показали, что частота дополнительной моды ( $\omega_{LO} = 520 \text{ см}^{-1}$ ), обнаруженной нами в эксперименте, практически совпадает с рассчитанной частотой для фононов Mg–As ( $\omega_{LO} = 512 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, можно с уверенностью говорить о том, что при легировании атомы магния замещают атомы в металлической подрешетке слоя  $Al_xGa_{1-x}As$  по аналогии с тем, что мы уже наблюдали в высоколегированных кремнием и углеродом гетероструктурах  $Al_xGa_{1-x}As:Si/GaAs(100)$ ,  $Al_xGa_{1-x}As:C/GaAs(100)$  [8,9,11,32].

Из анализа рамановских спектров заметно перераспределение интенсивностей основных и дополнительных фононных мод в исследованных гетероструктурах (см. рис. 2). Так, интенсивность  $LO_{Ga-As}$  колебания максимальная в спектре образца EM2918, а колебания  $LO_{Al-As}$  в спектре образца EM2916. Дополнительная мода колебаний имеет наибольшую интенсивность в спектре образца EM2916. Анализируя соотношения интенсивностей колебаний в спектрах, а также технологические условия роста (табл. 1), можно сделать следующие выводы. Атомы магния внедряются как в металлическую, так и неметаллическую подрешетки твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$ , при этом концентрация атомов магния, вошедших во все твердые растворы, находится на уровне  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Это количество может быть оценено исходя из анализа площади под основными и дополнительными пиками, при учете, что концентрация всех атомов в  $Al_xGa_{1-x}As$  порядка  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Отметим, что концентрация внедренной примеси мала для образования твердого раствора, что согласуется с

данными рентгеновской дифракции, а также данными, полученными нами в наших предыдущих работах, в соответствии с которыми значительное увеличение концентрации атомов магния приводит к усилению интенсивности запрещенного TO-фонона 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.

### 3.4. Фотолуминесцентная спектроскопия

Изменение условий легирования, внедрение атомов примеси в различные подрешетки и изменение при этом стехиометрии эпитаксиальных твердых растворов, возникновение уровней в запрещенной зоне могут сопровождаться разрывом связи или изменением ее длины в кристаллической решетке. Все это неизбежно должно сказаться на изменении энергетических характеристик создаваемого материала [9,38]. Поэтому в дополнение к методам рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии в данной работе мы исследовали спектры фотолуминесценции. ФЛ является одним из наиболее чувствительных методов к изменению концентрации введенной в эпитаксиальный слой примеси.

На рис. 3 приведены спектры фотолуминесценции от исследуемых в работе гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As:Mg/GaAs(100)$ . Спектры получены при комнатной температуре в области энергий 1.3–2.3 эВ, характерной для эмиссии от твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  с составом  $x \sim 0.1$ , и представлены на рисунке после нормировки. Кроме того, на рисунке приведен спектр от нелегированного слоя  $Al_xGa_{1-x}As$  аналогичного состава. Максимум свечения нелегированного твердого раствора располагается в области

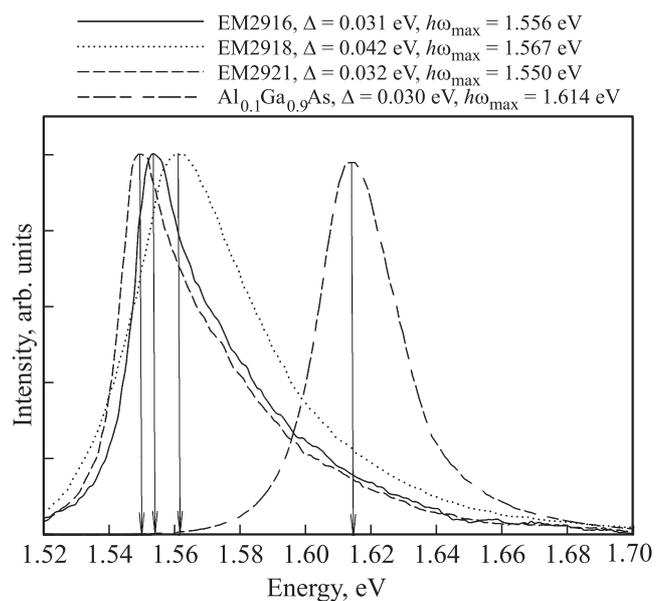


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As:Mg/GaAs(100)$ , полученные при комнатной температуре.

**Таблица 3.** Данные фотолюминесцентной спектроскопии гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Mg}/\text{GaAs}$  (100)

Образец	Энергия перехода, эВ (нм)
EM2916	1.553 (800)
EM2918	1.563 (795)
EM2921	1.546 (805)

1.614 эВ и имеет полуширину 0.30 эВ. Спектры ФЛ всех гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Mg}/\text{GaAs}$  (100) имели одну и ту же форму и располагались в более длинноволновой области, однако величина этого сдвига не превышала 0.05 эВ (табл. 3). Еще одной характерной особенностью этих спектров является незначительное увеличение полуширины спектра фотолюминесценции для легированных Mg слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . При этом для исследованных гетероструктур отмечалось нарушение симметрии в спектральном контуре с коротковолновой части.

По-видимому, наблюдаемые интенсивные полосы возникают в результате различных механизмов эмиссии в эпитаксиальном слое (рис. 3). Основной вклад в наблюдаемые спектры дает экситонная фотолюминесценция [39], спектральный контур которой представляет собой  $\delta$ -функцию, уширенную процессами рассеяния. Высокоэнергетические хвосты в спектрах обусловлены аннигиляцией связанных на дефектах экситонов. По данным работ в этой области, их можно отнести к эмиссии с акцепторных уровней ( $g-g$ ) и переходам типа связанный экситон–нейтральный акцептор ( $A^0X$ ). Такие переходы вызваны, по-видимому, увеличением акцепторной примеси и соответственно плотностью акцепторных состояний. Полученные нами данные хорошо совпадают с уже полученными в ряде работ по исследованию образцов  $\text{GaAs}:\text{Mg}$  [22,23,27,28].

Основываясь на данных работы [24], в которой методом фотолюминесцентной спектроскопии были изучены образцы  $\text{GaAs}$  с различным уровнем легирования магнием, и сравнивая их с нашими результатами, можно утверждать, что, исходя из формы полосы фотолюминесценции гетероструктур, количество введенных в твердый раствор атомов примеси соответствует уровню легирования  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Этот результат согласуется с данными, полученными методами высокоразрешающей дифракции и рамановской спектроскопии.

#### 4. Обсуждение полученных результатов

Подбор параметров роста, а также моделирование физико-технологических процессов эпитаксиальной технологии на основе экспериментальных данных высокоразрешающей рентгеновской дифракции, рентгеновского микроанализа, холловских измерений, рамановской и

фотолюминесцентной спектроскопии позволяют сделать следующие заключения о структурных и оптических свойствах твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Mg}$ , полученных методом МОС-гидридной эпитаксии при различной температуре источника магния.

Во-первых, выбранные условия роста (температура эпитаксии и потоки газов металлоорганических соединений, поток газа носителя через источник легирующей примеси (магния)) не меняют состав твердого раствора. Концентрации внедренного в твердый раствор магния, на основе данных структурно-спектроскопических методов анализа, находятся предположительно на уровне  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Однако в зависимости от температуры барботера обеспечивается не только различный уровень носителей заряда, но и тип проводимости у эпитаксиальной пленки. Этот факт легко объясним, если учесть, что концентрация носителей заряда в пленке (определяемая на основе холловских измерений) — это всегда разница между числом акцепторов и доноров  $N_d - N_a$ , внедренных в твердый раствор.

Снижение температуры источника магния до  $10^\circ\text{C}$  ведет не только к уменьшению массовой доли примеси в потоке, но и к переходу свободного Mg в окись MgO за счет присутствия остаточного кислорода в газе-носителе (водород) и в конечном итоге к образованию устойчивых комплексов с магнием в эпитаксиальной пленке. Все это способствует появлению большого числа доноров в эпитаксиальном твердом растворе  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и перекompенсации носителей заряда с изменением типа проводимости с  $p$  на  $n$ .

Рост температуры барботера до  $14^\circ\text{C}$  обеспечивает активное внедрение атомов магния в твердый раствор с замещениями в металлической подрешетке, что соответствует появлению акцепторной проводимости. Дальнейший рост температуры барботера до  $18^\circ\text{C}$  хотя и приводит к увеличению до максимальной концентрации атомов магния в потоке, но также способствует значительному увеличению в потоке концентрации углерода. Хорошо известно, что при стандартных условиях в кристаллической решетке арсенида галлия и тройных соединений на его основе углерод занимает положения регулярных узлов в подрешетке мышьяка и образует мелкие акцепторные уровни. В то же время известным фактом является то, что углерод является амфотерной примесью, что может приводить к конверсии типа проводимости, т.е. в  $A^{III}B^V$  углерод может встраиваться в металлическую подрешетку. Учитывая, что активность атомов магния значительно выше, чем у углерода, можно резонно предположить, что последний занимает узлы атомов металлов в эпитаксиальном твердом растворе  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Это приводит к снижению числа носителей заряда в пленках за счет явлений перекompенсации примеси при неизменном типе проводимости.

Все вышеописанные особенности сказываются на характере спектров фотолюминесценции. Анализируя полученные нами результаты (см. рис. 3), хорошо видно, что максимум в спектрах фотолюминесценции всех образцов имеет разное энергетическое положение. Хорошо

известно, что ширина запрещенной зоны полупроводника уменьшается с увеличением плотности легирования и, как правило, этот эффект называют сужением ширины запрещенной зоны или красным смещением. Сопоставляя данные технологии роста и ФЛ спектроскопии, а также расчетные данные о ширине запрещенной зоны для твердого раствора  $Al_{0.103}Ga_{0.897}As$ , можем сделать вывод о том, что максимальный уровень легирования атомами примеси достигается в образце EM2921, для роста которого использовалась минимальная температура источника магния и который имеет  $n$ -тип проводимости.

## 5. Заключение

С использованием методов высокоразрешающей рентгеновской дифракции, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии были изучены структурные, оптические и энергетические свойства эпитаксиальных гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As:Mg/GaAs(100)$  с различной степенью легирования магнием. Показано, что подбором технологических условий (за счет изменения температуры источника легирующей примеси — магния) в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}As:Mg$  может быть достигнут не только различный тип проводимости, но и существенно различная концентрация носителей заряда в эпитаксиальной пленке.

Авторы выражают благодарность В.В. Васильевой за помощь в подготовке образцов для холловских измерений, а также В.П. Улину за участие в обсуждении полученных результатов.

Работа в части разработки технологии получения эпитаксиальных слоев  $Al_xGa_{1-x}As:Mg$ , выполнена в соответствии с государственным заданием ФТИ им. А.Ф. Иоффе; в части диагностики и исследования фундаментальных свойств эпитаксиальных структур выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 740, задание № 3.130.2014/К); в части отработки методов управления морфологией, составом поверхности и функциональными характеристиками низкоразмерных систем выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ МК-4865.2016.2.

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] M. Fehrenbacher, S. Winnerl, H. Schneider, J. Döring, S.C. Kehr, L.M. Eng, Y. Huo, O.G. Schmidt, K. Yao, Y. Liu, M. Helm. *Nano Lett.*, **15**, 1057 (2015).
- [2] P.V. Seregin, A.V. Glotov, V.E. Ternovaya, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, L.S. Vavilova, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **45**, 1433 (2011).
- [3] K. Yoh, S. Takabayashi. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 1675 (2000).
- [4] D. Kitchen, A. Richardella, J.-M. Tang, M.E. Flatté, A. Yazdani. *Nature*, **442**, 436 (2006).
- [5] F. Münzhuber, T. Kiessling, W. Ossau, L.W. Molenkamp, G.V. Astakhov. *Phys. Rev. B*, **92**, 115208 (2015).
- [6] A.J. Ritenour, J.W. Boucher, R. DeLancey, A.L. Greenaway, S. Aloni, S.W. Boettcher. *Energy Env. Sci.*, **8**, 278 (2015).
- [7] S.M. Plankina, O.V. Vikhrova, Y.A. Danilov, B.N. Zvonkov, I.L. Kalentyeva, A.V. Nezhdanov, I.I. Chudin, P.A. Yunin. *Semiconductors*, **49**, 99 (2015).
- [8] P.V. Seregin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, I.A. Zhurbina. *Semiconductors*, **44**, 184 (2010).
- [9] P.V. Seregin, E.P. Domashevskaya, V.E. Ternovaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, T. Prutskij. *Solid State*, **55**, 2169 (2013).
- [10] P.V. Seregin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Physica B: Condens. Matter*, **405**, 2694 (2010).
- [11] P.V. Seregin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Physica B: Condens. Matter*, **405**, 4607 (2010).
- [12] K. Uchida, S. Bhunia, N. Sugiyama, M. Furiya, M. Katoh, S. Katoh, S. Nozaki, H. Morisaki. *J. Cryst. Growth*, **248**, 124 (2003).
- [13] M. Longo, R. Magnanini, A. Parisini, L. Tarricone, A. Carbone, C. Bocchi, E. Gombia. *J. Cryst. Growth*, **248**, 119 (2003).
- [14] J. Mímila-Arroyo, S.W. Bland. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1164 (2000).
- [15] C. Monier, A.G. Baca, S.Z. Sun, E. Armour, F. Newman, H.Q. Hou. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2103 (2002).
- [16] T. Takamoto, T. Agui, E. Ikeda, H. Kurita. *Sol. Energy Mater. Solar. Cells*, **66**, 511 (2001).
- [17] P.V. Bulaev, A.A. Marmalyuk, 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).
- [18] P.V. Seregin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **43**, 1610 (2009).
- [19] C.L. Reynolds, S.F. Nygren, C.A. Gaw. *Mater. Lett.*, **4**, 439 (1986).
- [20] J. Kim, M.S. Kim, D.Y. Kim, H.J. Park, J.S. Kim, D.Y. Lee, J.S. Kim, J.S. Son, H.H. Ryu, G.S. Cho, M. Jeon, J.Y. Leem. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 4207 (2009).
- [21] K.S. Jones, E.L. Allen, H.G. Robinson, D.A. Stevenson, M.D. Deal, J.D. Plummer. *J. Appl. Phys.*, **70**, 6790 (1991).
- [22] B.P. Falcão, J.P. Leitão, M.R. Correia, M.R. Soares, F.M. Moraes, J.M. Manuel, R. Garcia, A. Gustafsson, M.V.B. Moreira, A.G. de Oliveira, J.C. González. *J. Appl. Phys.*, **114**, 183508 (2013).
- [23] H.Y. Choi, M.Y. Cho, K.G. Yim, M.S. Kim, D.-Y. Lee, J.S. Kim, J.S. Kim, J.-Y. Leem. *Microelectron. Eng.*, **89**, 6 (2012).
- [24] J.S. Kim, D.Y. Lee, I.H. Bae, J.I. Lee, S.K. Noh, J.S. Kim, G.H. Kim, S. Ban, S.-K. Kang, S.M. Kim, J.Y. Leem, M. Jeon, J.S. Son. *J. Korean Phys. Soc.*, **39**, 518 (2001).
- [25] P.V. Seregin, A.S. Lenshin, A.V. Glotov, I.N. Arsenyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, T. Prutskij, H. Leiste, M. Rinke. *Semiconductors*, **48**, 1094 (2014).
- [26] D.H. Zhang, K. Radhakrishnan, S.F. Yoon. *J. Cryst. Growth*, **148**, 35 (1995).

- [27] H.Q. Zheng, K. Radhakrishnan, H. Wang, P.H. Zhang, S.F. Yoon, G.I. Ng. *J. Cryst. Growth*, **197**, 762 (1999).
- [28] M.S. Kim, D.Y. Kim, T.H. Kim, G.S. Kim, H.Y. Choi, M.Y. Cho, S.M. Jeon, H.H. Ryu, W.W. Park, J.Y. Leem, J.S. Kim, J.S. Kim, D.Y. Lee, J.S. Son. *J. Korean Phys. Soc.*, **54**, 673 (2009).
- [29] J. Xu, E. Towe, Q. Yuan, R. Hull. *J. Cryst. Growth*, **196**, 26 (1999).
- [30] A.P.V. Seredin, A.V. Glotov, A.S. Lenshin, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, T. Prutskij, H. Leiste, M. Rinke. *Semiconductors*, **48**, 21 (2014).
- [31] V.I. Punegov. *Phys. Uspekhi*, **58**, 419 (2015).
- [32] P.V. Seredin, A.V. Glotov, V.E. Ternovaya, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **45**, 481 (2011).
- [33] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, A.S. Lenshin, M.S. Smirnov, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **46**, 719 (2012).
- [34] W. Hayes, R. Loudon. *Scattering of light by crystals* (N. Y., 1978).
- [35] W.A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond* (Dover Publications, N. Y. 1989).
- [36] D. Wolverson, D.M. Bird, C. Bradford, K.A. Prior, B.C. Cavenett. *Phys. Rev. B*, **64**, 113203 (2001).
- [37] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M. Shur. *Handbook Series on Semiconductor Parameters* (World Scientific, Singapore, 1999) v. 2.
- [38] P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. *Appl. Surf. Sci.*, **267**, 181 (2013).
- [39] A.P. Levanyuk, V.V. Osipov. *Sov. Phys. Uspekhi*, **24**, 187 (1981).

Редактор А.Н. Смирнов

## **Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs(100) heterostructures doped by Mg with different types of conductivity**

P.V. Seredin<sup>1</sup>, A.S. Lenshin<sup>1</sup>, I.N. Arsentiev<sup>2</sup>,  
A.V. Zhabotinskii<sup>2</sup>, D.N. Nikolaev<sup>2</sup>, I.S. Tarasov<sup>2</sup>,  
V.V. Shamakhov<sup>2</sup>, Tatiana Prutskij<sup>3</sup>, Harald Leiste<sup>4</sup>,  
Monika Rinke<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Voronezh State University,  
394006 Voronezh, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Instituto de Ciencias,  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,  
72050 Puebla, Pue., Mexico

<sup>4</sup> Karlsruhe Nano Micro Facility,  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

**Abstract** Based on the structural and spectroscopic methods of analysis the structural, optical and energy properties of epitaxial heterostructures Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As:Mg/GaAs(100) with varying degrees of doping magnesium were studied. It is shown that the selection of the process conditions in solid solution Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As:Mg can be achieved not only a different type of conductivity, but significantly, different concentration of charge carriers in the epitaxial film.