

07

Исследование градиента состава слоев GaInAsP, полученных на InP методом газофазной эпитаксии

© В.И. Васильев¹, Г.С. Гагис^{1,¶}, Р.В. Левин¹, А.Е. Маричев¹,
Б.В. Пушный¹, М.П. Щеглов¹, В.И. Кучинский^{1,2}, Б.Я. Бер¹,
Д.Ю. Казанцев¹, А.Н. Горохов¹, Т.Б. Попова¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

[¶] E-mail: galina.gagis@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 июня 2018 г.

Для твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ ($x = 0.86$, $y = 0.07-0.42$), полученных на InP методом газфазной эпитаксии из металлоорганических соединений при пониженном давлении, выявлено плавное изменение содержания компонентов пятой группы y по толщине эпитаксиального слоя (600–850 nm) на величину Δy до 0.08, хотя состав газовой смеси, температура и давление в процессе роста поддерживались неизменными. Для разных составов газовой смеси величина Δy и характер ее изменения были различными. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что величина Δy связана с деформациями, возникающими в растущем слое за счет рассогласования с подложкой.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.24.47025.17442

Ввиду предпочтения, отдаваемого безалюминиевым технологиям, твердые растворы GaInAsP являются привлекательными материалами для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) в системах беспроводной передачи энергии, включающих также твердотельный Nd:YAG-лазер с рабочей длиной волны 1064 nm (1.165 eV). Активная область ФЭП под такое излучение должна иметь ширину запрещенной зоны $E_g = 1.05-1.15$ eV. На рис. 1 приведены расчеты с использованием параметров из работы [1]. Можно видеть, что подходящие составы

твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ лежат в области $x = 0.79-0.87$, $y = 0.3-0.46$.

Для получения эпитаксиальных слоев A^3B^5 в настоящее время широко применяется метод газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС). Получение твердых растворов GaInAsP на подложках InP главным образом связано с изготовлением лазеров на длины волн $1.2-1.6 \mu\text{m}$ [2], где используются $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ с составами $y > 0.46$. Что касается диапазона составов с $y < 0.46$, то в нем получены твердые растворы $\text{Ga}_{0.11}\text{In}_{0.89}\text{As}_{0.24}\text{P}_{0.76}$ с толщинами до 100 nm для лазерной структуры [3]. Для активных областей ФЭП требуются более толстые слои (от 500 nm) высокого кристаллического совершенства, которое может быть достигнуто при достаточной степени однородности слоя по составу. Согласно данным работы [4], при $y < 0.44$ наблюдаются неоднородности в содержании компонентов пятой группы в GaInAsP по площади структуры. Изучению однородности по толщине эпитаксиальных слоев GaInAsP практически не уделяется внимания. Тем не менее, как показали исследования систем твердых растворов InAsPSb , полученных методом ГФЭМОС на InAs , содержание элементов пятой группы может изменяться по толщине эпитаксиального слоя [5-7]. В [5,6] эпитаксиальные слои InAsPSb были выращены при атмосферном давлении, неоднородности объяснялись характером поступления газовых смесей в реактор. Согласно нашим исследованиям слоев InAsPSb , полученных методом ГФЭМОС при пониженном давлении [7], достаточно ощутимую роль в возникновении градиента содержания элементов пятой группы по толщине играет несоответствие параметра решетки между растущим слоем и подложкой, которое в свою очередь зависит от состава газовой смеси.

В настоящей работе методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) обнаружены неоднородности распределения компонентов пятой группы по толщине в эпитаксиальных слоях $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ с составами $x = 0.86 \pm 0.02$, $y = 0.2-0.4$.

Эпитаксиальные слои GaInAsP были получены на подложках $\text{InP}(001):\text{Sn}$ с уровнем легирования $n = (1-3) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, разориентированных на 4° . Эпитаксиальный рост осуществлялся на установке AIX200 фирмы AIXTRON при температуре 600°C и давлении 0.1 atm . В качестве газа-носителя применялся водород, общий поток водорода через реактор составлял 5 L/min . В качестве прекурсоров

элементов третьей группы использовались триэтилгаллий (TEGa) и триметилиндий (TMIIn), находящиеся при температуре 17°C, в качестве прекурсоров элементов пятой группы — арсин (AsH_3) и фосфин (PH_3). В процессе нагрева реактора, после достижения температуры выше 400°C, в реактор подавался фосфин с целью предотвращения десорбции фосфора поверхностью подложки InP. Перед получением эпитаксиальных слоев GaInAsP выращивались буферные слои InP с толщинами 160–320 nm при отношении суммарных потоков прекурсоров пятой и третьей групп $V/III = 305$, поток TMIIn составлял $X_{\text{TMIIn}} = 25.64 \mu\text{mol}/\text{min}$. После получения буферного слоя в течение одной минуты через реактор продувался чистый водород для полной замены газовой смеси, после чего в течение 60 min подавалась газовая смесь для выращивания GaInAsP. Потоки TMIIn, TEGa для всех рассмотренных в настоящей работе образцов составляли $X_{\text{TMIIn}} = 18 \mu\text{mol}/\text{min}$, $X_{\text{TEGa}} = 20 \mu\text{mol}/\text{min}$, потоки арсина $X_{\text{AsH}_3} = 16\text{--}31 \mu\text{mol}/\text{min}$, фосфина $X_{\text{PH}_3} = 848\text{--}1696 \mu\text{mol}/\text{min}$.

Профиль состава эпитаксиальных слоев по направлению роста [001] определялся методом ВИМС (рис. 2), для калибровки использовались данные измерений с помощью рентгеновского микроанализатора „Camebax“. Составы слоев GaInAsP образцов № 1–4, полученных в настоящей работе, показаны на рис. 1.

Исследование структуры эпитаксиальных слоев проводилось на базе трехкристального рентгеновского спектрометра с использованием симметричных рефлексов типа (004) в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении, измерялось рассогласование слоя и подложки $(\Delta a/a)_\perp = (a_{\text{GaInAsP}_\perp} - a_{\text{InP}_\perp})/a_{\text{InP}_\perp}$ по направлению [001]. Здесь a_{InP_\perp} и a_{GaInAsP_\perp} — параметры решетки подложки и слоя по направлению [001]. Кривые рентгеновской дифракции представлены на рис. 3.

Согласно данным ВИМС, содержание элементов третьей группы x в полученных слоях $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ оставалось практически постоянным по толщине эпитаксиального слоя (рис. 2, *a*). Содержание элементов пятой группы изменялось по всей толщине на величину Δy (рис. 2, *b*). У образцов № 1–3 содержание мышьяка y монотонно возрастало от гетерограницы с InP к поверхности структуры (рис. 2, *b*, кривые 1–3), у образца № 4 содержание мышьяка возрастало к середине слоя, после чего снова начинало уменьшаться (рис. 2, *b*, кривая 4). Размытие гетерограницы на профиле ВИМС Δh мы определили по участку, на котором при переходе от InP к GaInAsP

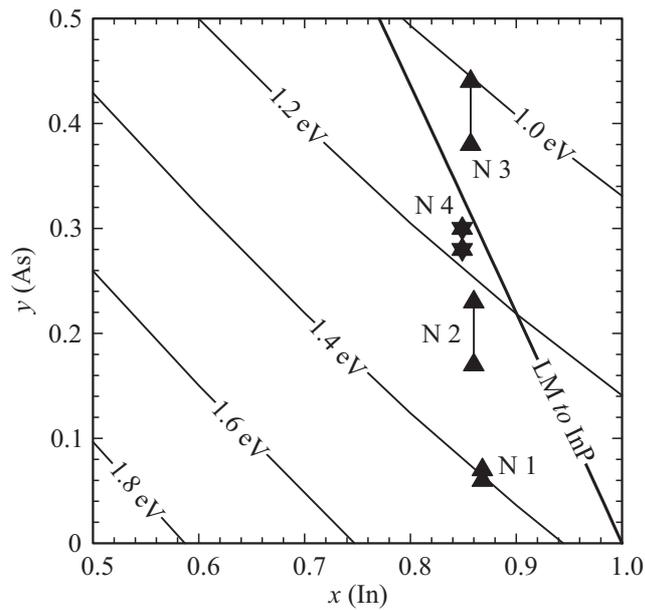


Рис. 1. Фрагмент концентрационного квадрата $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ с изоэнергетическими линиями, линией изопериода с InP (LM to InP) и составами эпитаксиальных слоев образцов № 1–4, полученных в настоящей работе. Стрелками показано направление изменения состава от гетерограницы с InP к поверхности слоя.

монотонно изменяется содержание элементов третьей группы. Толщина этого участка определялась по так называемому критерию 84%–16%, что соответствует разности координат по глубине при изменении концентрации матричного элемента на границе раздела от 16 до 84% от их номинальных значений. В том случае, когда $\Delta h < 15$ nm, размытие гетерограницы на профиле ВИМС мы связываем с разрешением по толщине. Для образца № 1 $\Delta h = 40$ nm, для образца № 2 $\Delta h = 30$ nm, причем на снимках скола и поверхности, сделанных при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), не наблюдается рельефа, более существенного, чем у образцов № 3, 4 с $\Delta h < 15$ nm. Вероятно, большая величина Δh для образцов № 1,2 связана с образованием

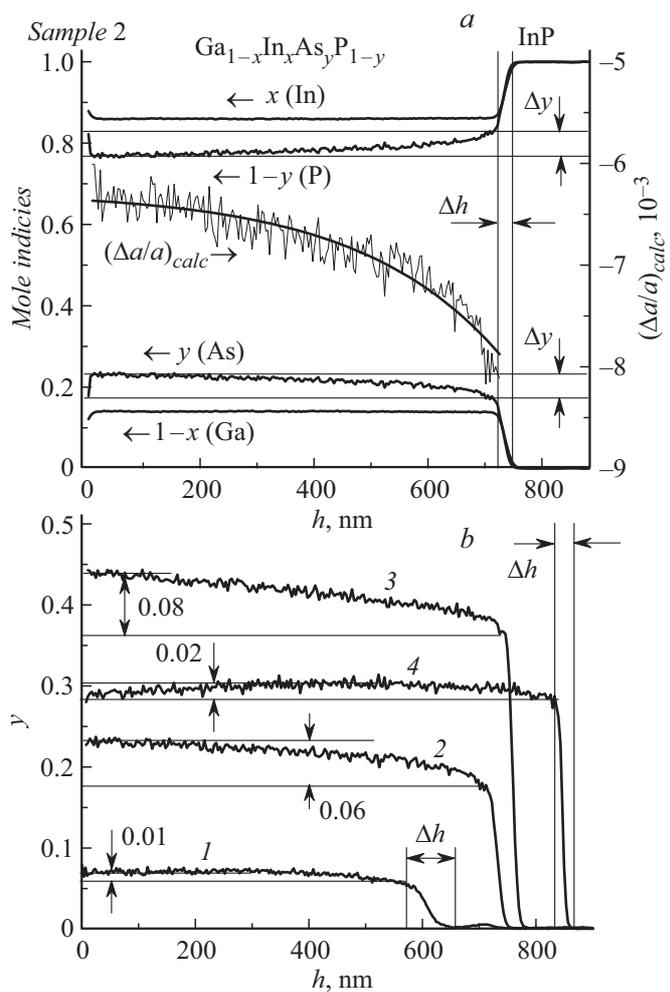


Рис. 2. Профиль ВИМС с рассчитанным по толщине значением $(\Delta a/a)_{calc}$ (без учета деформации) для структуры № 2 (a) и изменение содержания мышьяка по толщине структур № 1–4 (b). Номера кривых на части b соответствуют номерам образцов. h — расстояние от поверхности эпитаксиального слоя по направлению [001].

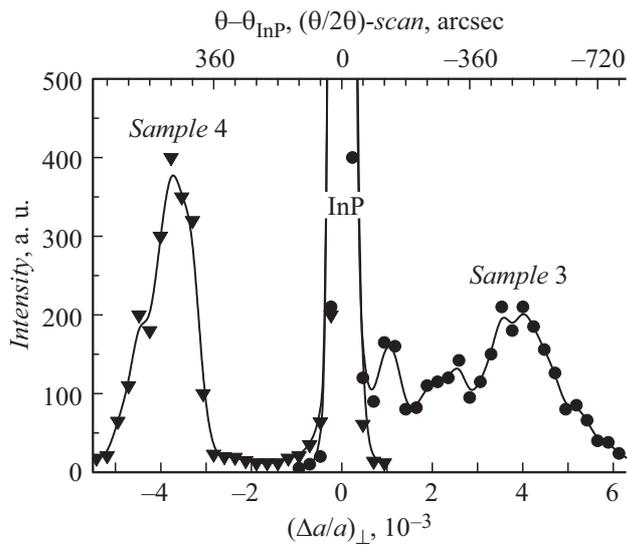


Рис. 3. Кривые рентгеновского дифракционного отражения для образцов № 3 и 4. θ — брэгговский угол отражения от структуры, θ_{InP} — брэгговский угол отражения от InP.

переходного слоя, в котором имеется градиент содержания элементов третьей группы x .

Непостоянство содержания элементов пятой группы по толщине всего эпитаксиального слоя $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ приводит к уширению кривых рентгеновского дифракционного отражения, что ярко выражено у образца № 3 с изменением содержания элементов пятой группы в слое $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ на величину $\Delta y = 0.08$ (рис. 3). Согласно данным ВИМС, увеличение параметра решетки у образцов № 1–3 происходит от гетерограницы к поверхности, поскольку в этом направлении увеличивается содержание мышьяка y , имеющего ковалентный атомный радиус, больший, чем у фосфора. Для образца № 3 при удалении от гетерограницы с InP $|(\Delta a/a)_\perp|$ увеличивается. Для образцов № 1 и 2 значение $|(\Delta a/a)_\perp|$ максимально у границы с InP и уменьшается к поверхности (рис. 2, а). Аналогичная ситуация наблюдалась нами в [7] для InAsPSb на InAs. У образца № 4 содержание мышьяка y

изменялось немонотонно (рис. 1, *b*). Вероятно, это связано с тем, что состав газовой смеси при получении этого образца был близок к необходимому для формирования твердого раствора, согласованного с InP на начальном этапе роста, а немонотонное изменение y может быть связано с характером упругих деформаций, возникающих в слое за счет того, что при температуре роста $(\Delta a/a)_{\perp} \neq 0$. О том, что на встраивание компонентов пятой группы в кристаллическую решетку влияет деформация растущего слоя, также свидетельствуют данные работы [8], в которой исследовались условия роста GaAsP на GaAs при молекулярно-пучковой эпитаксии.

Обобщая данные [5–8] и настоящей работы, можно сделать вывод, что изменение состава по толщине эпитаксиального слоя возможно во всех твердых растворах, в которые входит более одного химического элемента пятой группы. Данные выводы согласуются с упомянутыми в литературе явлениями неоднородного распределения элементов пятой группы по площади эпитаксиальной структуры [2,4]. Полученные в настоящей работе результаты будут полезны для оптимизации режимов эпитаксиального выращивания и трактовки экспериментальных результатов.

Авторы выражают глубокую благодарность коллеге из ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН С.И. Трошкову за снимки сколов и поверхностей образцов, сделанные при помощи СЭМ.

Исследования ВИМС, СЭМ, а также измерения с помощью рентгеновского микроанализатора „Сатебах“ проводились с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемого Министерством образования и науки (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

Список литературы

- [1] *Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 5815–5875.
- [2] *Razeghi M.* MOCVD challenge. Survey of GaInAsP–InP & GaInAsP–GaAs for photonic and electronic device applications. 2nd ed. Taylor and Francis/CRC Press, 2010. 773 p.
- [3] *Lei P.-H.* // Opt. Commun. 2007. V. 273. P. 532–537.

- [4] *Holstein W.L.* // J. Cryst. Growth. 1996. V. 167. P. 525–533.
- [5] *Романов В.В., Байдакова М.В., Моисеев К.Д.* // ФТП. 2014. Т. 48. В. 6. С. 753–758.
- [6] *Моисеев К.Д., Романов В.В., Кудрявцев Ю.А.* // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 11. С. 2203–2207.
- [7] *Васильев В.И., Гагис Г.С., Левин Р.В., Кучинский В.И., Дерягин А.Г., Казанцев Д.Ю., Бер Б.Я.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 19. С. 78–86.
- [8] *Cunningham J.E., Santos M.B., Goossen K.W., Williams M.D., Jan W.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 2418–2420.