

# Комплексное применение спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции для диагностики многослойных гетероструктур

© С.М. Планкина<sup>1</sup>, О.В. Вихрова<sup>2</sup>, Б.Н. Звонков<sup>2</sup>, С.Ю. Зубков<sup>1</sup>, Р.Н. Крюков<sup>1</sup>,  
А.В. Нежданов<sup>1</sup>, Д.А. Павлов<sup>1</sup>, И.Ю. Пашенькин<sup>3</sup>, А.А. Сушков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Институт физики микроструктур Российской академии наук,  
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: plankina@phys.unn.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2019 г.

Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Представлены результаты исследования фотодиодных структур GaInAs/GaInP/GaAs, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии. Разработана методика диагностики таких многослойных структур, основанная на комплексном применении спектроскопии комбинационного рассеяния света и спектроскопии фотолюминесценции в режиме латерального сканирования поперечных сколов, и определены составы твердых растворов GaInAs и GaInP.

**Ключевые слова:** МОС-гидридная эпитаксия, гетероструктуры, метаморфный слой, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48130.13

## 1. Введение

Эффективность работы полупроводниковых приборов на основе эпитаксиальных гетероструктур чувствительна к наличию в активной области дефектов, таких как дислокации несоответствия, вызванные рассогласованием параметров решеток сопрягаемых материалов. Для отработки технологии изготовления гетероструктур хорошо подходит информативный, не разрушающий и не требующий специальной подготовки образцов метод конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (микро-КРС). Он позволяет контролировать кристаллическое качество эпитаксиальных слоев [1], в том числе сильно легированных [2], а в режиме латерального сканирования поперечных сколов структур — распределение дефектов и механических напряжений на гетерограницах [3–5].

В работе [6] авторами было проведено исследование новых возможностей комплексного применения конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света и спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) при использовании их в режиме латерального сканирования поперечных сколов многослойных гетероструктур. Было показано, что исследование фотолюминесценции в режиме латерального сканирования поперечных сколов образцов так же, как и спектроскопия КРС, позволяет дифференцированно регистрировать излучение от различных слоев структуры, а определение состава твердого раствора по частотному положению фоновых мод и по энергии фотолюминесценции дает близкие

значения. Однако исследования проводились на структурах, в которых при эпитаксиальном росте изначально задавался состав твердого раствора, соответствующий его согласованию по параметру решетки с подложкой. Зависимость частот фоновых колебаний одновременно от соотношения компонентов твердых растворов и механических напряжений делает невозможным определение по спектру КРС состава напряженного слоя. Цель данной работы — разработка методики определения состава твердых растворов слоев, входящих в состав гетероструктур, по данным спектроскопии КРС и ФЛ с учетом механических напряжений.

## 2. Методика эксперимента

Исследованные образцы представляли собой фотодиодные  $p-i-n$ -структуры, изготовленные методом МОС-гидридной эпитаксии в горизонтальном реакторе при атмосферном давлении. Структуры, выращенные при температуре  $650^\circ\text{C}$  на подложках  $n^+$ -GaAs (100), включали в себя следующие слои: буферный слой  $n^+$ -GaAs, метаморфный слой  $n$ -GaInP, фоточувствительная область  $p-i-n$ -GaInAs. Легирование проводилось лазерным распылением твердотельных мишеней: слои  $n$ -типа были легированы кремнием, слои  $p$ -типа — цинком. Образцы незначительно различались величиной потока триметилиндия, задаваемого в процессе роста твердого раствора GaInP. Слои GaInP были введены в структуру для компенсации напряжений сжатия, возникающих

из-за различия параметров решетки подложки и фоточувствительной области.

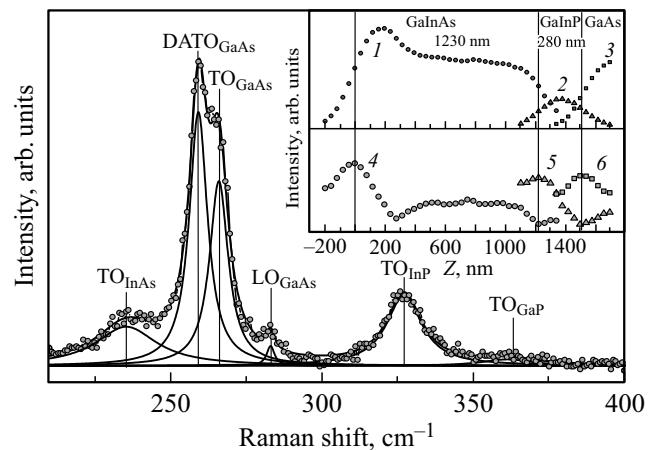
Исследования спектров КРС и ФЛ от поперечного скола гетероструктуры (плоскости (110)) проводились на установке NTEGRA SPECTRA производства NT-MDT при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием лазера с длиной волны 473 нм. Излучение фокусировалось  $100\times$  объективом с апертурой  $NA = 0.95$  в пятно диаметром  $\sim 1$  мкм, мощность излучения составляла 0.5 мВт. Латеральное сканирование производилось с шагом 40 нм вдоль направления роста структуры ( $\langle 001 \rangle$ ). Пространственное разрешение микро-КРС составляло  $\sim 300$  нм [7]. Сигнал ФЛ, возбужденный лазерным излучением с длиной волны 473 или 633 нм, регистрировался охлаждаемой кремниевой ПЗС матрицей.

Исследование структуры образцов проводилось методом высококоррезирующей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM-2100F (200 кВ). Подготовка поперечного среза (110) образцов осуществлялась с применением оборудования Gatan 601.07 TEM Specimen Preparation Kit по методике, основанной на технологии фирмы Gatan (США).

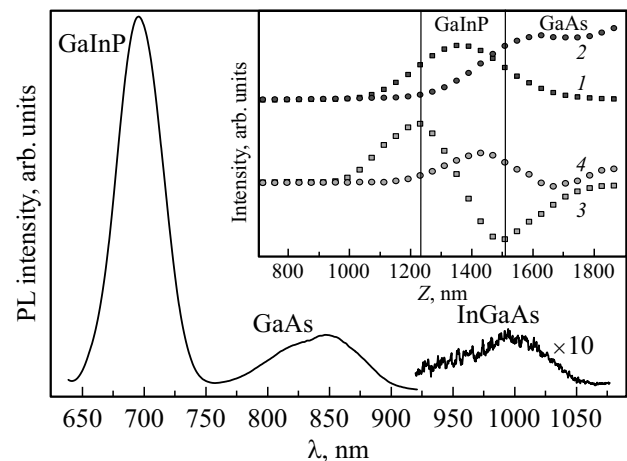
Для определения состава твердых растворов GaInAs и GaInP на установке Omicron Multiprobe (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия) были получены спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для возбуждения фотоэмиссии использовалось  $Al K_{\alpha}$ -излучение с энергией 1486.6 эВ. Диаметр области сбора энергоанализатора составлял 3 мм. Для удаления адсорбированного слоя применялась ионная очистка ( $Ar^{+}$  с энергией 1 кэВ). Вначале фотоэлектронные спектры были зарегистрированы от слоя твердого раствора GaInAs. Далее слой GaInAs был стравлен химически с использованием селективного травителя (фосфорной перекиси). Толщину слоя перед травлением определяли из данных КРС и по изображению, полученному на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-IT300LV. После стравливания слоя GaInAs записывали фотоэлектронный спектр от твердого раствора GaInP.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен аппроксимированный функцией Лоренца спектр КРС от поперечного скола (110) фотодиодной структуры, полученный в точке, соответствующей границе раздела слоев твердых растворов GaInAs и GaInP. Поэтому на спектре присутствуют разрешенные в данной геометрии поперечные оптические моды (ТО) от обоих твердых растворов. В диапазоне частот от 220 до 290  $cm^{-1}$  в хорошем согласии с работой [8] наблюдаются фоновые моды для слоя GaInAs: хорошо разрешаемая, но слабоинтенсивная InAs-подобная мода и близкорасположенные GaAs-подобная и сравнимая с ней по интенсивности мода DATO (disorder activated transverse optical mode [8]). В диапазоне частот от 300



**Рис. 1.** Аппроксимированный функцией Лоренца спектр КРС фотодиодной структуры, полученный вблизи гетерограницы GaInAs/GaInP. На вставке — распределения интенсивности: 1 — GaAs-подобной ТО-моды от GaInAs, 2 — InP-подобной ТО-моды от GaInP, 3 — ТО-моды от подложки GaAs; 4,5,6 — их первые производные соответственно.



**Рис. 2.** Спектр ФЛ фотодиодной структуры. На вставке — распределения по координате сканирования интенсивности пиков ФЛ от твердого раствора GaInP (1), GaAs-подложки (2), их первые производные соответственно (3,4).

до 370  $cm^{-1}$  наблюдаются хорошо разрешаемые InP-подобная и GaP-подобная моды от твердого раствора GaInP [9]. Кроме этого, на спектре присутствует запрещенная в этой геометрии слабоинтенсивная продольная (ЛО) GaAs-подобная фоновая мода, появление которой скорее всего связано с небольшими отклонениями от геометрии обратного рассеяния и(или) плоскости скола от (110). На вставке к рис. 1 показаны распределения по координате сканирования интенсивности GaAs-подобной ТО-моды для слоя GaInAs, InP-подобной ТО-моды для GaInP и ТО-моды для подложки GaAs (кривые 1,2,3 соответственно).

На рис. 2 приведен спектр ФЛ, полученный от разных частей структуры. Пики, обусловленные межзонными

Состав и параметры решетки твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  и  $Ga_yIn_{1-y}As$

Образец	$Ga_xIn_{1-x}P$				$a, \text{ \AA}$	$Ga_yIn_{1-y}As$			$a, \text{ \AA}$
	$x(Ga), \%$					$y(Ga), \%$			
	КРС и ФЛ	РФЭС	Без учета напряжений			КРС и ФЛ	РФЭС	Без учета напряжений	
			КРС	ФЛ				КРС	
1	48	49	46	44	5.668	87	88	90	5.706
2	47	46	45	43	5.674	85	85	87	5.714

переходами в слоях InGaP с энергией  $h\nu = 1.78 \text{ эВ}$  ( $\lambda = 695 \text{ нм}$ ) и  $n\text{-GaAs}$  с энергией  $h\nu = 1.45 \text{ эВ}$  ( $\lambda = 855 \text{ нм}$ ) получены вблизи гетерограницы GaInP/GaAs. Сигнал ФЛ, обусловленный межзонными переходами в InGaAs, получен вблизи гетерограницы GaInAs/GaInP. Его слабая интенсивность связана с техническими характеристиками регистрирующего прибора в этой спектральной области и необходимостью использования лазера с  $\lambda = 633 \text{ нм}$ . На вставке к рис. 2 показаны распределения интенсивности ФЛ от твердого раствора GaInP и GaAs-подложки по координате сканирования.

Схема одной из исследованных фотодиодных  $p-i-n$ -структур GaAs/GaInP/GaInAs и результаты ее исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показаны на рис. 3. Обозначенные на схеме толщины слоев GaInAs и GaInP определялись по первым производным распределений по координате сканирования интенсивности пиков КРС и ФЛ (приведены на вставках к рис. 1 и 2), в соответствии с методикой, описанной в работе [10]. Максимум производной соответствует началу слоя в направлении сканирования, минимум — концу. По расстоянию между экстремумами вычислялись толщины слоев. Из рис. 3 видно хорошее согласие полученных расчетных данных с ПЭМ-изображением поперечного среза структуры.

Используя экспериментальные значения фоновой частоты  $\omega_{TO}(x, \sigma)$  и ширины запрещенной зоны  $E_g(x, \sigma)$  исследуемого материала, определенной из спектров фотoluminesценции, можно составить систему уравнений, в которых независимыми переменными выступают средние значения состава твердого раствора ( $x$ ) и механических напряжений ( $\sigma$ ):

$$\left\{ \begin{aligned} \omega_{TO}(x, \sigma) &= \omega_0(x) + \frac{1}{2\omega_0(x)} \times \left[ \begin{aligned} &p(x)(S_{11}(x) + S_{12}(x)) \\ &+ q(x)(S_{11}(x) + 3S_{12}(x)) \end{aligned} \right] \sigma, \\ E_g(x, \sigma) &= E_{g0}(x) - \left[ 2a(x) \frac{C_{11}(x) - C_{12}(x)}{C_{11}(x)} + b(x) \frac{C_{11}(x) + 2C_{12}(x)}{C_{11}(x)} \right] [S_{11}(x) + S_{12}(x)] \sigma, \end{aligned} \right.$$

где  $\omega(x, \sigma)$  — зависимость частоты фоновой моды от состава твердого раствора и механических напряжений,

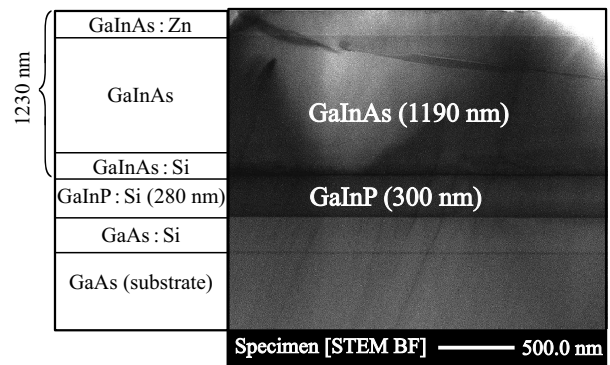


Рис. 3. Схема фотодиодной структуры GaAs/GaInP/InGaAs и ПЭМ-изображение ее поперечного среза.

$\omega_0(x)$  — зависимость положения пика КРС от состава,  $p$  и  $q$  — фоновые деформационные потенциалы,  $E_g(x, \sigma)$  — зависимость ширины запрещенной зоны от состава и механических напряжений,  $E_{g0}(x)$  — зависимость ширины запрещенной зоны от состава,  $a(x)$  и  $b(x)$  — гидростатические деформационные потенциалы,  $C_{ij}(x)$  — упругие константы материала,  $S_{ij}(x)$  — константы упругой податливости. В связи с неоднородностью механических напряжений по координате роста для корректного определения состава твердых растворов важно, чтобы используемые при расчетах спектры КРС и ФЛ были получены из одной области фотовозбуждения. Состав твердого раствора определяется в результате численного решения приведенной системы уравнений.

В таблице приведены результаты расчета состава твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  и  $Ga_yIn_{1-y}As$  по предлагаемой методике. Для сравнения приводятся значения составов, определенные методом РФЭС, и оценка состава твердого раствора без учета напряжений либо по частотному положению наиболее интенсивной фоновой моды в центре слоев с использованием данных работы [11] для  $Ga_xIn_{1-x}P$  и работы [12] для  $Ga_yIn_{1-y}As$ , либо по энергии пика на спектре ФЛ (приведены только для  $Ga_xIn_{1-x}P$ ). Сравнение этих результатов показывает, что расчет состава твердых растворов по предлагаемой методике показывает наибольшее согласие с результатами исследований образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для пояснения роли метаморфного слоя в таблице приведены параметры решетки твердых растворов,

рассчитанные по правилу Вегарда для среднего значения составов, полученных по предлагаемой методике и методом РФЭС. Максимальное согласование параметров решетки твердого раствора  $Ga_xIn_{1-x}P$  и подложки GaAs ( $a = 0.563$  нм) наблюдалось бы при  $x_{Ga} = 0.51$ . В исследованных образцах на этой границе рассогласование составляет 0.3–0.4%. При этом на интерфейсе  $Ga_yIn_{1-y}As/Ga_xIn_{1-x}P$  оно меньше (0.7–0.8%), чем было бы без использования метаморфного слоя, на границе  $Ga_yIn_{1-y}As$  с подложкой GaAs (0.9–1.0%). Таким образом, задача перераспределения напряжений выполнена, однако возможно дальнейшее их уменьшение на границе метаморфного слоя с фоточувствительной областью при снижении содержания галлия в  $Ga_xIn_{1-x}P$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, в рамках настоящей работы была предложена новая методика расчета состава твердых растворов по данным исследований комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции в режиме латерального сканирования поперечных сколов, позволяющая определять состав без дополнительного привлечения структурных исследований. Рассчитанное по описанной методике значение содержания галлия в твердых растворах GaInP и GaInAs хорошо согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Результаты определения толщин слоев твердых растворов GaInP и GaInAs по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света и спектроскопии фотолюминесценции совпадают в пределах шага сканирования с результатами, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проектной части государственного задания Министерства образования и науки России (№ 8.1751.2017/ПЧ) и РФФИ (грант 18-29-19137\_мк).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. ФТТ, **39** (8), 1348 (1997).
- [2] W. Limmer, M. Glunk, S. Mascheck, A. Koeder, D. Klarer, W. Schoch, K. Thonke, R. Sauer, A. Waag. Phys. Rev., **66**, 205209 (2002).
- [3] E. Bonera, M. Fanciulli, D.N. Batchelder. Appl. Phys. Lett., **81** (18), 3377 (2002).
- [4] Л.А. Фальковский. УФН, **174** (3), 259 (2004).
- [5] J.W. Chen, Y.F. Chen, H. Lu, W.J. Schaff. Appl. Phys. Lett., **87**, 041907 (2005).
- [6] С.М. Планкина, О.В. Вихрова, Б.Н. Звонков, А.В. Нежданов, И.Ю. Пашенькин. ФТП, **51** (11), 1510 (2017).
- [7] С.М. Планкина, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, Н.Ю. Коннова, А.В. Нежданов, И.Ю. Пашенькин. ФТП, **50** (11), 1561 (2016).
- [8] J. Groenen, R. Carles, G. Landa. Phys. Rev. B., **58** (16), 10452 (1998).
- [9] H. Lee, D. Biswas, M.V. Klein, H. Morkoç, D.E. Aspnes, B.D. Choe, J. Kim, C.O. Griffiths. Citation. J. Appl. Phys., **75**, 5040 (1994).
- [10] A.V. Kudrin, S.M. Plankina, O.V. Vikhrova, A.V. Nezhdanov, A.I. Mashin, Yu.N. Drozdov, A.V. Shvetsov. Micron, **93**, 38 (2017).
- [11] H. Lee, D. Biswas, M.V. Klein, H. Morkoç, D.E. Aspnes, B.D. Choe, J. Kim, C.O. Griffiths. J. Appl. Phys., **75**, 5040 (1994).
- [12] J. Groenen, R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piecourt, C. Fontaine, M. Gendry. Phys. Rev. B, **58** (16), 10452 (1998).

Редактор А.Н. Смирнов

### Complex application of confocal micro-Raman and Photoluminescence spectroscopy for diagnostics of multilayer heterostructures

S.M. Plankina<sup>1</sup>, O.V. Vikhrova<sup>2</sup>, B.N. Zvonkov<sup>2</sup>, S.Yu. Zubkov<sup>1</sup>, R.N. Kriukov<sup>1</sup>, A.V. Nezhdanov<sup>1</sup>, D.A. Pavlov<sup>1</sup>, I.Yu. Pashen'kin<sup>3</sup>, A.A. Sushkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>2</sup> Research Physico-Technical Institute of the Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

<sup>3</sup> Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** The results of the study of photodiode structures GaInAs/GaInP/GaAs grown by MOC-hydride epitaxy are presented. The method of diagnostics of such multilayer structures based on the complex application of confocal micro-Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy by line scanning the cleaved cross sections of the heterostructures is developed, and the GaInAs and GaInP solid solutions composition are determined.