

Исследование однородности состава по толщине слоев GaInAsP, полученных на подложках InP методом газовой эпитаксии

© Г.С. Гагис¹, Р.В. Левин¹, А.Е. Маричев¹, Б.В. Пушный¹, М.П. Щеглов¹, Б.Я. Бер¹,
Д.Ю. Казанцев¹, Ю.А. Кудрявцев³, А.С. Власов¹, Т.Б. Попова¹,
Д.В. Чистяков⁴, В.И. Кучинский^{1,2}, В.И. Васильев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия

³ Cinvestav-IPN,
2508 Cinvestav-IPN, Mexico

⁴ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: galina.gagis@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 июня 2019 г.

В окончательной редакции 25 июня 2019 г.

Принята к публикации 27 июня 2019 г.

Исследованы гетероструктуры GaInPAs/InP, полученные методом газовой эпитаксии из металл-органических соединений при температуре 600°C и давлении 0.1 бар. Толщины выращенных слоев GaInAsP составляли ~ 1 мкм. Методом вторичной ионной масс-спектрометрии для твердых растворов $Ga_{1-x}In_xP_{1-y}As_y$ со средними составами $x = 0.77-0.87$, $y = 0.07-0.42$ выявлено изменение содержания атомов V группы y по толщине эпитаксиального слоя на величину Δy вплоть до 0.1 атомных долей в подрешетке элементов V группы. В большинстве случаев изменение y происходит в слое GaInAsP на протяжении до 200 нм от гетерограницы с InP. В отдельных случаях y изменяется на протяжении всего эпитаксиального слоя GaInPAs. Для эпитаксиальных слоев с удовлетворительным кристаллическим совершенством, величина Δy была меньше в случае лучшего согласования эпитаксиального слоя GaInPAs с подложкой. Для слоев GaInPAs, сильно рассогласованных с подложкой и характеризующихся низким кристаллическим совершенством, величина Δy была близка к нулю. Все эти факты позволяют предположить, что на встраивание атомов V группы в формирующуюся кристаллическую решетку влияют упругие деформации, возникающие в формирующемся монослое, рассогласованном с ростовой поверхностью.

Ключевые слова: газовая эпитаксия, твердые растворы, гетероструктуры, фотоэлектрические преобразователи.

DOI: 10.21883/FTP.2019.11.48446.9191

1. Введение

В связи с развитием технологий изготовления лазеров и фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) открываются новые возможности для их применения, в частности, для передачи световой энергии по оптоволокну, либо через воздушное или космическое пространство. Например, для подзарядки беспилотных летательных аппаратов без необходимости их приземления может быть использован YAG: Nd-лазер с рабочей длиной волны 1064 нм [1]. Энергия фотона излучения данного лазера составляет 1.165 эВ, следовательно, в качестве активной области ФЭП необходим прямозонный материал с шириной запрещенной зоны 1.05–1.15 эВ. Согласно расчетам, приведенным в работе [2], такими материалами являются четверные твердые растворы $Al_uIn_{1-u}As_wSb_{1-w}$ ($0.3 < u < 0.5$) и $Al_uIn_{1-u}P_wSb_{1-w}$ ($0.2 < u < 0.4$), изопериодичные с InAs и GaSb а также: $Al_uGa_{1-u}As_wSb_{1-w}$ ($0.2 < u < 0.3$), $Al_uGa_wIn_{1-u}As$ ($0.2 < u < 0.3$) и $Ga_{1-x}In_xP_{1-y}As_y$ ($x \approx 0.8$, $y = 0.3-0.45$), изопериодичные с InP. Однако в перечисленных системах, содержа-

щих сурьму, согласно работе [3], имеются обширные области несмешиваемости, охватывающие интересующий нас диапазон составов. Кроме того, даже незначительное количество алюминия в процессе газовой эпитаксии из металлорганических соединений (ГФЭМОС) способствует вхождению кислорода и углерода, что приводит к снижению подвижностей носителей заряда и возникновению фонового легирования. Поэтому предпочтение в настоящее время отдается безалюминиевым (Al-free) технологиям. С этой точки зрения подходящим материалом для ФЭП на длину волны 1064 нм остаются твердые растворы GaInAsP, изопериодичные с InP.

В настоящее время использование системы твердых растворов GaInAsP, получаемых на подложке InP, связано с изготовлением лазеров [4,5], где большей частью востребованы твердые растворы $Ga_{1-x}In_xP_{1-y}As_y$ с $y > 0.46$ для активных областей, излучающих на длинах волн 1.2–1.55 мкм. Твердые растворы с составами $y < 0.46$ используются для вспомогательных слоев, толщины которых не превышают 100 нм. В случае

ФЭП требуются более толстые слои (более 500 нм) высокого кристаллического совершенства. Согласно работе [6], у полученных методом ГФЭМОС твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ при $y < 0.44$ наблюдаются неоднородности в содержании компонентов V группы по площади структуры. Ранее мы обнаружили, что для таких твердых растворов с составами $x = 0.77-0.87$, $y < 0.45$ наблюдается так же неоднородность содержания элементов V группы по толщине эпитаксиального слоя [7,8]. Описанные в работе [6] условия выращивания близки к тем, что используются нами и другими исследователями [4], а именно давление ~ 0.1 бар, в качестве прекурсоров элементов V группы использованы гидриды AsH_3 и PH_3 . В работе [6] приводится оценка степени неоднородности по площади эпитаксиальной структуры в зависимости от температуры роста и соотношения V/III. Так, согласно данным работы [6], для $V/III = 80$ и температуры роста 600°C (что соответствует условиям получения большинства образцов из наших работ [7,8]) вариация содержания элементов V группы по площади эпитаксиальной структуры Δu составит ~ 0.02 атомных долей в подрешетке элементов V группы.

В работах [7,8], в которых представлены результаты исследований эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ с составами $x = 0.77-0.87$, $0.07 < y < 0.42$, методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) выявляется изменение содержания мышьяка y по толщине эпитаксиального слоя на величину Δu до 0.08. Кроме того, в наших ранних исследованиях методом ВИМС выявлена неоднородность содержания элементов V группы по толщине эпитаксиальных слоев InAsPSb , полученных на InAs [9]. В работе [9] величины изменения атомных долей элементов V группы в подрешетке мы связывали с различием между равновесным параметром решетки эпитаксиального слоя a_{f0} и параметром решетки подложки a_s . За равновесный параметр решетки a_{f0} принимается параметр решетки твердого раствора, определяемый только его химическим составом, в отсутствие внешних воздействий в том числе в отсутствие деформаций, которые могут возникать в результате сопряжения с предыдущим слоем гетероструктуры в случае, если a_{f0} отличается от a_s . Для характеристики такого отличия принято использовать величину $(\Delta a/a) = [a_s - a_{f0}]/a_s$. Параметр решетки a_s в наших рассуждениях мы считаем равным его равновесному значению, так как подложка имеет значительную толщину и поэтому мало подвержена воздействию растущей на ней эпитаксиальной пленки. Исследованные в данной работе материалы GaInAsP и InP имеют структуру цинковой обманки, равновесный параметр решетки таких веществ имеет одинаковые значения по всем направлениям семейства $\langle 001 \rangle$. Однако, если эпитаксиальный слой сопряжен с подложкой, из-за несоответствия равновесных параметров решетки $(\Delta a/a)$ могут возникать деформации, в результате которых по каждому из направлений семейства $\langle 001 \rangle$ параметр решетки будет иметь разную величину.

В данной работе мы продолжили исследовать эпитаксиальные слои $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$, полученные на InP, в том числе, в области составов с $y = 0.94-0.95$.

2. Методика эксперимента и анализа полученных результатов

Эпитаксиальные слои $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ выращивались в широком диапазоне составов $x = 0.53-0.87$, $y = 0.07-0.95$ на подложках $\text{InP}(001)$, легированных Sn до уровня $n = (1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, разориентированных на $4-4.5^\circ$ в направлении (111) . Толщины подложек составляли 380–390 мкм. Эпитаксиальный рост осуществлялся на установке „AIX200“ фирмы AIXTRON при давлении 0.1 бар и температуре 600°C . Температура выбиралась с таким расчетом, чтобы в дальнейшем выбранные в результате наших экспериментов эпитаксиальные режимы можно было использовать для выращивания структур, содержащих слои, легированные цинком. Известно, что цинк склонен к интенсивной диффузии. Снижение температуры эпитаксиального роста позволяет снизить диффузионные процессы, однако температура все же должна быть достаточной для обеспечения требуемых химических реакций в процессе разложения прекурсоров и формирования эпитаксиальной пленки.

В качестве газа-носителя применялся водород с точкой росы не выше -100°C , общий поток водорода через реактор составлял 5 л/мин. В качестве прекурсоров атомов III группы использовались триэтилгаллий TEGa и триметиллиний TMIIn, находящиеся при температуре 17°C , давление в барботере с TEGa составляло 1 бар, с TMIIn — 0.3 бар. В качестве прекурсоров атомов V группы использовались арсин AsH_3 и фосфин PH_3 . В процессе нагрева реактора, после достижения температуры выше 400°C , в реактор подавалось 268 мкмоль/мин фосфина с целью предотвращения потери фосфора поверхностью подложки InP. Перед получением эпитаксиальных слоев GaInPAs, выращивались буферные слои InP в течение 10–20 мин. При формировании буферного слоя поток фосфина составлял $X_{\text{PH}_3} = 7800$ мкмоль/мин, триметиллиния — $X_{\text{TMIIn}} = 26$ мкмоль/мин ($V/III = 300$). После получения буферного слоя через реактор в течение одной минуты продувался чистый водород для полной замены газовой смеси, после чего осуществлялось выращивание эпитаксиального слоя GaInPAs. Было получено три серии образцов: А, В, С.

При выращивании образцов серии А, потоки прекурсоров составляли $X_{\text{TEGa}} = 7$ мкмоль/мин, $X_{\text{TMIIn}} = 30-32$ мкмоль/мин, $X_{\text{PH}_3} = 3350$ мкмоль/мин, $X_{\text{AsH}_3} = 9-31$ мкмоль/мин, скорости роста при этом были около 20 нм/мин.

Для серии В потоки прекурсоров лежали в диапазоне: $X_{\text{TEGa}} = 2-3$ мкмоль/мин, $X_{\text{TMIIn}} = 14-18$ мкмоль/мин, $X_{\text{AsH}_3} = 16-31$ мкмоль/мин, $X_{\text{PH}_3} = 848-1696$ мкмоль/мин. Скорости роста составили 10–14 нм/мин.

Серия С отвечает области составов $y = 0.92-0.95$, образец С1 был получен при $X_{\text{TEGa}} = 2$ мкмоль/мин, $X_{\text{TMin}} = 11.5$ мкмоль/мин, $X_{\text{PH}_3} = 1696$ мкмоль/мин, $X_{\text{AsH}_3} = 90$ мкмоль/мин, образцы С2 и С3 выращивались при $X_{\text{TEGa}} = 11-13$ мкмоль/мин, $X_{\text{TMin}} = 17.6$ мкмоль/мин, $X_{\text{PH}_3} = 714$ мкмоль/мин, $X_{\text{AsH}_3} = 90$ мкмоль/мин. Скорости роста составили 15–20 нм/мин.

Эпитаксиальные слои GaInPAs у образцов серии А выращивались в течение 45 мин, серий В и С — 60 мин. В течение времени осаждения эпитаксиального слоя GaInPAs в реакторе поддерживалась постоянная температура и неизменные значения потоков прекурсоров и водорода.

Толщины полученных эпитаксиальных слоев лежали в пределах 0.6–1.2 мкм.

Составы эпитаксиальных слоев GaInPAs определялись методом рентгеновского микроанализа на установке „Сameбах“ фирмы Сameса с ускоряющим потенциалом 10 кВ, что соответствует усреднению состава на глубине 500 нм. Погрешность измерений состава мы оцениваем как ± 0.015 атомных долей в подрешетке.

Степень кристаллического совершенства полученных образцов оценивалась по результатам исследования фотолюминесценции (ФЛ) и рентгеновской дифрактометрии (X-ray diffractometry — XRD), однородность распределения компонентов In, Ga, P и As по толщине эпитаксиального слоя была исследована методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

Спектры ФЛ возбуждались с помощью YAG : Nd-лазера ($\lambda = 532$ нм) и регистрировались фотоприемником на основе PbS для диапазона 1.2–2 мкм и ФЭУ-62 для диапазона 0.58–1.2 мкм при температуре жидкого азота 77 К.

Исследование структуры эпитаксиальных слоев методом XRD проводилось на базе трехкристального рентгеновского дифрактометра „ДРОН-2“ с использованием симметричных рефлексов типа (004) в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении, измерялись интенсивности отражения от плоскостей (001) для различных углов падения рентгеновского луча θ . Кривые рентгеновского дифракционного отражения (XRD-кривые) снимались в режиме $\theta/2\theta$. Кристаллическое совершенство и однородность эпитаксиальных слоев характеризуются полными ширинами на половине высоты максимума (Full Width at Half Maximum — FWHM) пиков отражений от подложки α_s и от эпитаксиального слоя GaInPAs α_f . При оценке качества полученных образцов, мы ориентируемся на минимальные измеренные в настоящей работе значения FWHM: $\alpha_s = 15-30''$, $\alpha_f < 50''$. Большие значения α_f при достаточно высоких интенсивностях отражений, скорее всего, связаны с неоднородностью состава эпитаксиального слоя и, как следствие, наличием у него целого спектра значений параметра решетки a_f . При трехкристальной схеме регистрации XRD-кривых каждому углу отражения θ можно сопоставить величину относительного несоответствия параметров решетки эпитаксиального слоя GaInAsP и подложки $(\Delta a/a)_{\perp} = [a_{f\perp} - a_s]/a_s$ по

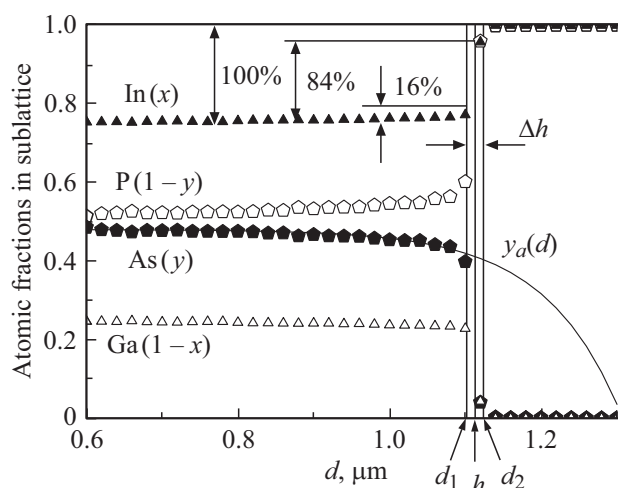


Рис. 1. Фрагмент профиля ВИМС, типичного для исследованных в настоящей работе гетероструктур GaInAsP/InP (на примере образца А2). d — глубина, отсчитываемая от поверхности эпитаксиального слоя.

направлению [001], где $a_{f\perp}$ — величина параметра решетки по направлению [001] для некоей бесконечно малой области внутри эпитаксиального слоя, a_s — параметр решетки подложки InP.

Если слой однороден, то все области в нем имеют один и тот же параметр решетки, который можно сопоставить положению максимума пика интенсивности отражения от слоя, сам пик при этом будет узким. В случаях, когда пики отражения от слоя сильно уширены и имеют несимметричный характер, в качестве характеристики эпитаксиальных слоев мы используем усредненную величину $(\Delta a/a)_{\perp}^M$, определяемую по центру тяжести пика отражения от слоя.

Пики отражений от слоя для структур низкого кристаллического совершенства характеризуются низкой интенсивностью и, как правило, не различимы с использованием трехкристальной схемы, а двухкристальная схема не позволяет однозначно связать θ и $(\Delta a/a)_{\perp}$, но может быть использована для оценки величины $(\Delta a/a)_{\perp}^M$.

Измерения ВИМС осуществлялись на базе установки „Сameса IMS 7f“. На рис. 1 показан профиль ВИМС, типичный для исследованных в данной работе образцов. Согласно данным ВИМС, содержание элементов III группы оставалось постоянным по толщине всего эпитаксиального слоя GaInPAs (зафиксированные в отдельных случаях изменения не превышали 0.01 атомных долей в подрешетке III группы, и ими мы в данных рассматриваемых пренебрегаем), поэтому профиль содержания элементов третьей группы был использован для определения условного положения гетерограницы по критерию 16–84%, при котором средние величины содержания индия в слое твердого раствора GaInAsP и в слое InP берутся за номинальные величины. Далее определяются координаты по глубине исследуемого

образца d_1 и d_2 , на которых изменение содержания индия составит 16 и 84% от общей разницы между номинальными значениями. Условное положение гетерограницы определяется при этом как $h = (d_1 + d_2)/2$. Если начало отсчета $d = 0$ соответствует поверхности исследуемого образца, то h будет соответствовать условной толщине эпитаксиального слоя. Качество эпитаксиальных образцов характеризуется также величиной размытия гетерограницы $\Delta h = d_2 - d_1$ (рис. 1), которая зависит от кристаллического совершенства эпитаксиальной структуры. Для лучших исследованных в данной работе образцов Δh составило 15–20 нм.

Содержание элементов V группы можно охарактеризовать атомными долями мышьяка в подрешетке элементов V группы y . Проанализировав все полученные в данной работе профили ВИМС, мы пришли к выводу, что полученные методом ВИМС зависимости атомной доли мышьяка в подрешетке V группы y от глубины эпитаксиального слоя d могут быть аппроксимированы выражениями вида

$$y_a(d) = y_\infty + \Delta y_e \exp[(d - h)/h_d] + kd, \quad (1)$$

где y_∞ — асимптотическое значение для экспоненциальной составляющей (точность определения ± 0.015), Δy_e — масштабный множитель (точность ± 0.005), h_d — характеристическое расстояние (точность ± 5 нм при $h_d > 3\Delta h$, иначе считаем $\Delta y_e = 0$ и $h_d = 0$), k — коэффициент наклона (точность $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$). В скобках указаны точности определения коэффициентов по среднеквадратичному отклонению полученных экспериментальных данных от зависимости (1). Типичное значение h_d составило 50–100 нм, максимальное — 200 нм. Таким образом, поскольку $h_d \ll h$, можно считать что y_∞ — это содержание мышьяка у поверхности эпитаксиального слоя GaInAsP.

В качестве общей характеристики изменения содержания элементов V группы по толщине всего слоя GaInAsP введем величину: $\Delta y = \Delta y_e + kh$. У всех рассмотренных в данной работе образцов коэффициенты Δy_e имеют отрицательное значение. Величина k в большинстве случаев отрицательна, но для некоторых образцов принимала и положительные значения.

3. Анализ полученных результатов

На рис. 2 изображен концентрационный квадрат твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$. Линии изопериода с InP и GaAs (LM_{GaAs} и LM_{InP}), изоэнергетические линии для прямого энергетического зазора Γ и область непрямозонных составов (I) рассчитаны с использованием данных работы [10]. В концентрационном квадрате на рис. 2 также показаны измеренные на „Самбах“ составы исследованных в данной работе образцов.

Образцы, для которых выполнялось условие $-4 \cdot 10^{-3} < (\Delta a/a)_\perp^M < 2.5 \cdot 10^{-3}$, имели удовлетворительное кристаллическое совершенство, которое

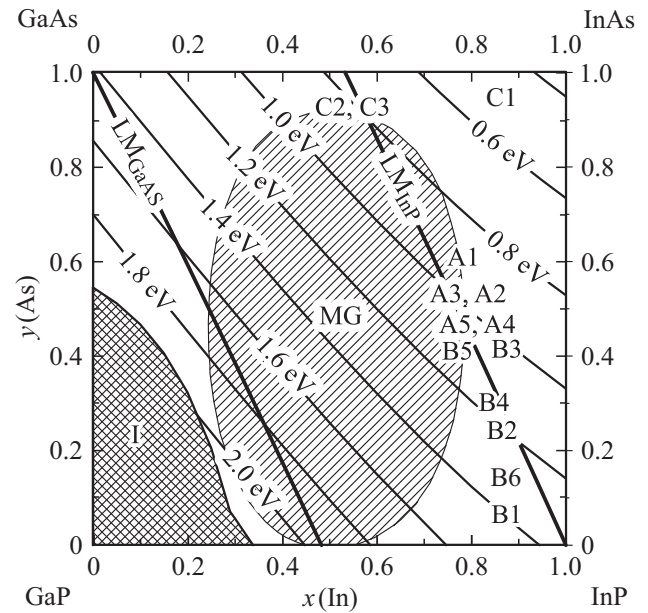


Рис. 2. Концентрационный квадрат твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, MG — область спиноподобного распада при 600°C [3].

характеризуется достаточно интенсивными пиками отражения от слоя на XRD-кривых. FWHM пиков отражения от слоя α_f при этом могли достигать до $200''$ в случаях, когда методом ВИМС выявлялась существенная ($\Delta y > 0.05$) неоднородность содержания элементов V группы y , характеризующаяся значениями коэффициента наклона $k = -(7-8) \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$. В таких случаях кристаллическое совершенство полученных образцов мы считали удовлетворительным, если размытие гетерограницы Δh не превышало 20 нм, и вместе с этим при 77 К наблюдалась ФЛ, которую можно связать с межзонными переходами. При типичных для исследованных образцов $k = -(1-2) \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$, $h_d = 70-200$ нм, $\Delta y_e = 0.03-0.09$ неоднородность содержания элементов V группы можно считать существенной для отдельной области эпитаксиального слоя GaInPAs, прилегающей к гетерогранице с InP, а основную часть слоя GaInPAs можно считать относительно однородной.

На рис. 3 приводятся XRD-кривые (рис. 3, а) и спектры ФЛ (рис. 3, б) для двух близких по составу образцов A2 и A3. У образца A2 методом ВИМС выявлена достаточно существенная неоднородность y по толщине слоя GaInPAs (см. рис. 1): $\Delta y = -0.09$, а у образца A3 профиль ВИМС по толщине слоя GaInPAs был практически однородным. Как можно видеть, неоднородность по толщине эпитаксиального слоя приводит к уширению пиков отражения от слоя GaInAsP на кривых XRD и к уширению пиков спектров ФЛ.

Для образцов серий А и В (средние составы $y < 0.55$) прослеживалась связь между степенью и характером неоднородности и величиной $|(\Delta a/a)_\perp^M|$. Образцы с $|(\Delta a/a)_\perp^M| \geq 9 \cdot 10^{-3}$ характеризовались достаточно раз-

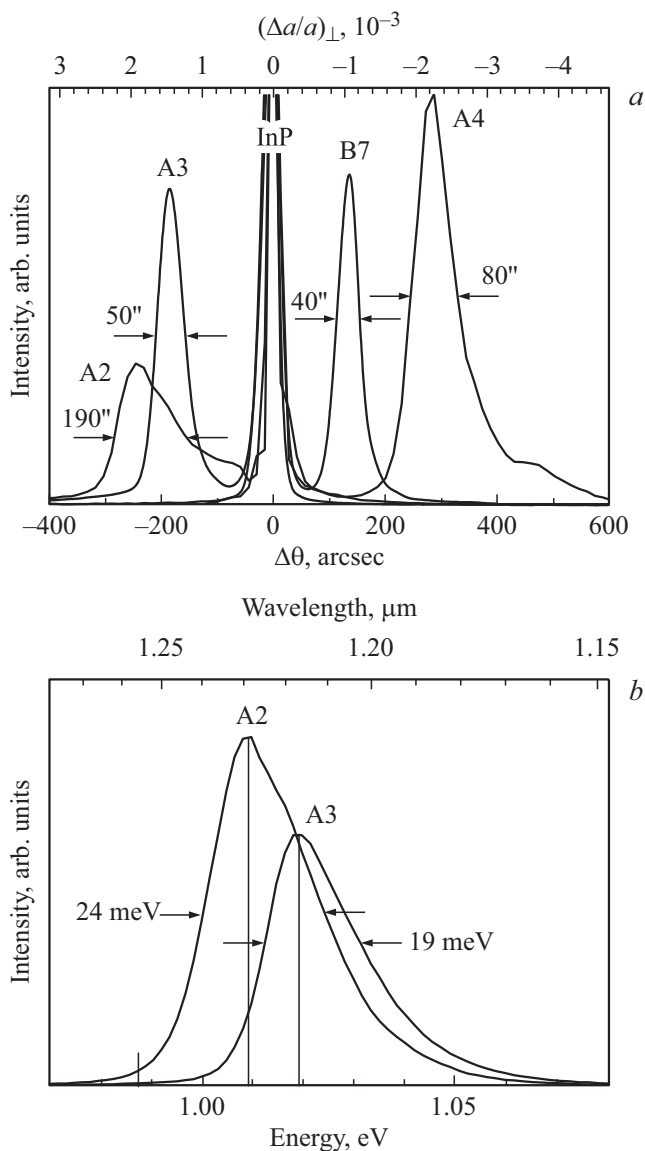


Рис. 3. Кривые XRD для образцов A3 ($\Delta y \approx 0$), A2 ($\Delta y = -0.08$), A4 ($\Delta y = -0.06$) и образца B7 (a), а также спектры ФЛ для образцов A3 и A2 (b).

мытыми гетерограницами: $\Delta h = 30$ нм. Для образца B6 с $(\Delta a/a)_{\perp}^M = -1.2 \cdot 10^{-2}$ наблюдалась максимальная величина $\Delta y = 0.11$, причем изменение происходило на протяжении всего эпитаксиального слоя. Для образцов с $|(\Delta a/a)_{\perp}^M| > 1.2 \cdot 10^{-2}$ (например, для образца B1 $(\Delta a/a)_{\perp}^M = -1.3 \cdot 10^{-2}$) основное изменение содержания элементов V группы происходило на участке размытия гетерограницы, а по толщине эпитаксиального слоя величина y оставалась практически постоянной.

Исследования методом XRD для образцов с низкой степенью кристаллического совершенства проводились при использовании двухкристалльной схемы, и величина $(\Delta a/a)_{\perp}^M$ для них не может быть оценена с достаточной точностью, а наблюдаемые высокие значения $\alpha_f \approx 1000''$ не могут быть однозначно связаны с на-

личием градиента по параметру решетки. В случаях, когда ВИМС не выявляет неоднородностей состава по толщине слоя GaInAsP у образца с низкой степенью кристаллического совершенства, исследованного с использованием двухкристалльной схемы, большие величины α_f , скорее всего, связаны с большим количеством кристаллических дефектов.

Большие характеристические расстояния $h_d = 100-200$ нм и $\Delta y_e = -0.05 - -0.04$ наблюдались у образцов серии А с $-4 \cdot 10^{-3} < (\Delta a/a)_{\perp}^M < 0$. Большая величина наклона $|k| = (3-8) \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ проявилась у образцов серии В, для которых $(\Delta a/a)_{\perp}^M \leq -4 \cdot 10^{-3}$, причем наклон был как положительным, так и отрицательным. В случае отрицательного наклона и ощутимого вклада экспоненциальной составляющей выражения (1) на протяжении всего эпитаксиального слоя $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ происходит довольно ощутимое изменение величины y , как это было у образцов B3 (рис. 4, a) и B6. Однако возможны случаи с положительным наклоном, как это имело место для образцов B4 (рис. 4, b) и B5, в таких случаях $\Delta y = -0.01 - -0.02$.

Для образца B7 с высокой степенью согласования слоев GaInAsP и InP $(\Delta a/a)_{\perp}^M = -1 \cdot 10^{-3}$, на XRD-кривой наблюдается узкий и симметричный пик (рис. 3, a), свидетельствующий о высокой степени однородности и высоком кристаллическом совершенстве эпитаксиального слоя.

В серии А даже у образцов с $-2.5 \cdot 10^{-3} < (\Delta a/a)_{\perp}^M < 0$ (образцы A4, A5) и $\alpha_f < 80''$, на XRD-кривых пики отражения от слоя имели плато со стороны отрицательных значений $(\Delta a/a)_{\perp}$, что можно видеть для образца A4 (рис. 3, a). Подобное плато наблюдалось и у образца A5, хотя для него $(\Delta a/a)_{\perp}^M = 0$. Согласно исследованиям ВИМС, оба образца имели достаточно высокую неоднородность содержания мышьяка по толщине $\Delta y = 0.05-0.06$ на достаточно протяженных расстояниях ($h_d = 100-200$ нм). Известно, что гетероструктуры $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}(100)$, выращенные при температурах $580-650^\circ\text{C}$, имеют хорошее качество, если их $(\Delta a/a)_{\perp}$ при комнатной температуре попадает в интервал от $-4 \cdot 10^{-3}$ до $+2 \cdot 10^{-3}$ [11,12]. При температуре эпитаксии этот интервал, вероятно, симметричен относительно нуля, а при понижении температуры сдвигается в сторону отрицательных значений из-за различия в коэффициентах термического расширения GaInAsP и InP. Неоднородность у образца A5 можно связать с тем, что при температуре эпитаксии рассогласование для него было более существенным, нежели при комнатной температуре, в то время как для более однородного образца B7 при температуре эпитаксии рассогласование могло быть оптимальным. Также различие в формах XRD-кривых для образцов A5 и B7 с близкими по значению величинами $(\Delta a/a)_{\perp}^M$ может быть обусловлено режимами роста: у образцов серии А скорости роста были в ~ 2 раза выше скоростей роста образцов серии В.

Для образцов серии С неоднородностей содержания элементов V группы по толщине не выявлено. Для

образца С1 величина $(\Delta a/a)$, рассчитанная по составу, достаточно велика и составляет $2 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$. Согласно данным ВИМС, размытие гетерограницы для образца С1 составляет $\Delta h = 120$ нм, однако в данном случае столь большую величину Δh можно связать с весьма ощутимым рельефом поверхности, который исследовался при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), при этом на сколе прослеживались кратеры глубиной до 200 нм.

Следует отметить, что для всех исследованных в настоящей работе образцов в случае наличия неоднородности содержания элементов V группы по толщине слоя наблюдалось повышенное содержание фосфора возле гетерограницы с InP и более низкое его содержание в глубине слоя. В работе [9], в которой исследовались твердые растворы InAsPSb, выращенные на подложках InAs, для неоднородных по составу слоев InAsPSb возле гетерограницы наблюдалось повышенное содержание мышьяка. Возможно, это связано с взаимодействием элементов V группы газовой фазы с одноименными элементами в кристаллической решетке. В работе [13] отмечается, что при димеризации элементов V группы на ростовой поверхности химические связи возникают именно между одноименными элементами.

На рис. 4 для представленных образцов показаны рассчитанные по составу величины рассогласования слоя и подложки $f(d) = [a_f(x, y_a(d)) - a_{\text{InP}}]/a_{\text{InP}} + \Delta f$, где x — измеренное методом рентгеновского микроанализа содержание индия в эпитаксиальном слое $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, $y_a(d)$ — аппроксимация содержания мышьяка по выражению (1), Δf — поправка, которую необходимо внести в расчеты для того, чтобы устранить систематическую погрешность, связанную с точностью и особенностями измерений методом рентгеновского микроанализа. При внесении поправки Δf мы ориентировались на данные рентгеновской дифрактометрии, считая, что основной объем эпитаксиального слоя не деформирован, и согласно этому допущению полагали, что измеренная величина $(\Delta a/a)_{\perp}^M$ отвечает среднему равновесному параметру решетки эпитаксиального слоя.

Как можно видеть на рис. 4, а, для образца В3 возле гетерограницы величина рассогласования $|f(d)|$ меньше, чем на удалении от нее, а для В4 (рис. 4, б) — наоборот. Возможно, такие результаты расчета для образца В4 связаны с тем, что на гетерогранице с InP формируется деформированный эпитаксиальный слой, растянутый по плоскости (001), и такая деформация обеспечивает лучшее сопряжение кристаллической решетки твердого раствора GaInPAs с кристаллической решеткой InP. В работе [13] отмечается, что подобные деформации влияют на встраивание элементов V группы в формирующуюся кристаллическую решетку. По мере осаждения слоя за счет возрастающих упругих напряжений должны возникать вакансии несоответствия, частично снимающие упругие деформации, что в свою очередь должно сказываться на характере встраивания компонентов V группы в формирующуюся кристаллическую решетку,

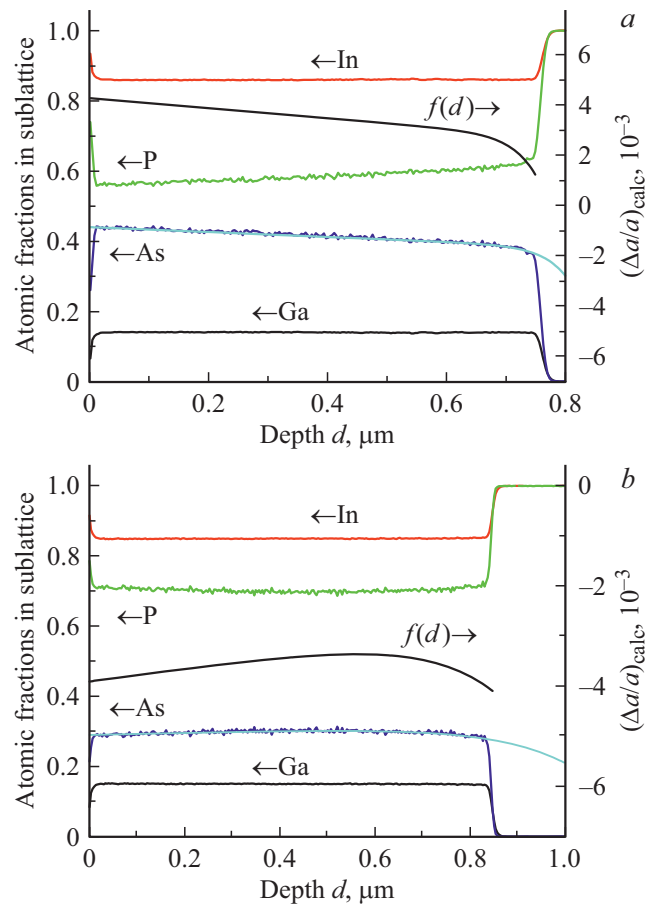


Рис. 4. Профили ВИМС для образца В3 с $k = -7 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ (а) и В4 с $k = +3 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ (б).

поэтому по ходу осаждения эпитаксиального слоя состав подрешетки V группы меняется.

4. Заключение

В результате проведенных исследований выявлено, что неоднородности в эпитаксиальных слоях GaInAsP возникают в случае, когда состав газовой смеси не соответствует составу твердого раствора, идеально согласованного с подложкой при температуре роста. При этом величина $|(\Delta a/a)_{\perp}^M|$ должна попадать в определенный интервал при температуре эпитаксиального роста. Если обобщить полученные нами данные, то такой интервал можно оценить как $|(\Delta a/a)_{\perp}^M| < 1 \cdot 10^{-2}$ при температуре эпитаксии. При комнатной температуре он будет сдвинут в сторону отрицательных значений на величину $\sim 1 \cdot 10^{-3}$. Определенный нами интервал рассогласований слоя и подложки $-4 \cdot 10^{-3} < (\Delta a/a)_{\perp}^M < 2.5 \cdot 10^{-3}$, в котором полученные образцы серий А и В имеют удовлетворительную степень кристаллического совершенства, соответствует данным работ [11,12]. Если анализировать свойства эпитаксиальных слоев GaInPAs, близких по составу и выра-

ценных при схожих условиях, можно проследить связь между величиной $(\Delta a/a)_{\perp}^M$ и однородностью содержания элементов V группы по толщине эпитаксиального слоя, что позволяет сделать вывод о влиянии возникающих в процессе роста деформаций кристаллической решетки на встраивание элементов V группы.

Благодарности

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

Финансирование работы

Исследования ВИМС, СЭМ и „Самбах“ проводились с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемом Министерством образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Akiyama, M. Sasaki, H. Yuasa, N. Nishida. *Laser Opto*, **33** (4), 46 (2001).
- [2] A. Sasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (9), 1695 (1979).
- [3] K. Onabe. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (6), L323 (1982).
- [4] Po-Hsun Lei. *Optics Commun.*, **273**, 532 (2007).
- [5] M. Razeghi. *MOCVD Challenge. Survey of GaInP-InP & GaInAsP-GaAs for photonic and electronic device applications*. 2edn. (Taylor and Francis, CRC Press, 2010) p. 773.
- [6] W.L. Holstein. *J. Cryst. Growth*, **167**, 525 (1996).
- [7] В.И. Васильев, Г.С. Гагис, Р.В. Левин, А.Е. Маричев, Б.В. Пушный, М.П. Щеглов, В.И. Кучинский, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, А.Н. Горохов, Т.Б. Попова. *Письма ЖТФ*, **44** (24), 17 (2018). [V.I. Vasil'ev, G.S. Gagis, R.V. Levin, A.E. Marichev, B.V. Pushnyi, M.P. Scheglov, V.I. Kuchinskii, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, A.N. Gorokhov, T.B. Popova. *Techn. Phys. Lett.*, **44** (12), 1127 (2018)].
- [8] А.Е. Маричев, Р.В. Левин, В.В. Пушный, Г.С. Гагис, В.И. Васильев, М.П. Щеглов, Д.Ю. Казанцев, Б.Я. Бер, Т.Б. Попова, Е.Р. Марухина. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1135**, 012076 (2018).
- [9] В.И. Васильев, Г.С. Гагис, Р.В. Левин, В.И. Кучинский, А.Г. Дерягин, Д.Ю. Казанцев, Б.Я. Бер. *Письма ЖТФ*, **43** (19), 78 (2017). [V.I. Vasil'ev, G.S. Gagis, R.V. Levin, V.I. Kuchinskii, A.G. Deryagin, D.Yu. Kazantsev, B.Ya. Ber. *Tech. Phys. Lett.*, **43** (10), 905 (2017)].
- [10] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan. *J. App. Phys.*, **89**, 5815 (2001).
- [11] K. Nakajima, S. Yamazaki, S. Komiyama, K. Akita. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4575 (1981).
- [12] A. Mircea, R. Mellet, B. Rose, D. Robein, H. Thibierge, G. Leroux, P. Daste, S. Godefroy, P. Ossart, A.M. Pougnet. *J. Electron. Mater.*, **15** (4), 205 (1986).
- [13] J.E. Cunningham, M.B. Santos, K.W. Goossen, M.D. Williams, W. Jan. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2418 (1994).

Редактор А.Н. Смирнов

Investigation of composition uniformity on thickness of GaInAsP layers grown on InP substrates by vapor-phase epitaxy

G.S. Gagis¹, R.V. Levin¹, A.E. Marichev¹, B.V. Pushnyi¹, M.P. Scheglov¹, B.Ya. Ber¹, D.Yu. Kazantsev¹, Yu.A. Kudriavtsev³, A.S. Vlasov¹, T.B. Popova¹, D.V. Chistyakov⁴, V.I. Kuchinskii^{1,2}, V.I. Vasil'ev¹

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,

197022 St. Petersburg, Russia

³ Cinvestav-IPN,

2508 Cinvestav-IPN, Mexico

⁴ ITMO University,

197101 St. Petersburg, Russia

Abstract GaInPAs/InP heterostructures grown by low pressure (0.1 bar, 600°C) metal-organic chemical vapor phase deposition were investigated. The thicknesses of grown GaInAsP layers were about 1 μm. For the epitaxial layers Ga_{1-x}In_xP_{1-y}As_y with average compositions of x = 0.77–0.87 and y = 0.07–0.42 the variation of V group elements content y with the epilayer depth were revealed, where the compositions of V-group elements were changed up to Δy = 0.1 atomic fractions in V group elements sublattice. In most cases, y change occurs in a GaInAsP region up to 200 nm thick adjacent to the InP. In some cases, y changes throughout the whole GaInPAs layer thickness. For the epitaxial layers with a satisfactory crystal perfection the less was the mismatch between the substrate and the GaInPAs epitaxial layer, the smaller was the value of Δy. For GaInPAs layers characterized by a low degree of crystal perfection and a high lattice mismatch between GaInAsP and InP layers, the value of Δy was about zero. These data let us suggest that the incorporation of atoms of the V group in the epitaxial layer strongly depends on elastic deformation of the growing monolayer, that is mismatched with the underlying crystal surface.