

Субструктура и люминесценция низкотемпературных гетероструктур AlGaAs/GaAs(100)

© П.В. Середин[¶], А.В. Глотов, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев^{*¶¶},
Д.А. Винокуров*, И.С. Тарасов*, И.А. Журбина^{+¶¶¶}

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

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

+ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

(Получена 8 июня 2009 г. Принята к печати 15 июня 2009 г.)

Методами рамановского рассеяния и фотолюминесцентной спектроскопии изучены субструктура и люминесценция низкотемпературных эпитаксиальных твердых растворов AlGaAs. Показано, что полученные в ходе работы экспериментальные данные коррелируют с результатами структурных и оптических исследований, проведенных в предыдущей работе. Подтверждено предположение о том, что при высоких концентрациях углеродного акцептора атомы последнего концентрируются на дефектах кристаллической решетки твердого раствора AlGaAs с образованием нанокластеров углерода.

1. Введение

Эпитаксиальные пленки и гетероструктуры на основе полупроводниковых твердых растворов A^{III}B^V представляют огромный интерес для электронной промышленности, в том числе для солнечной энергетики [1,2]. На протяжении многих лет они являются объектами интенсивных исследований различными методами. Однако наибольшее внимание сейчас уделяется изучению принципиально новых свойств, проявляющихся при росте эпитаксиальных пленок с квантово-размерными неоднородностями, а также при получении соединений в этих системах новыми методами [3,4].

Так, в нашей предыдущей работе [5] было показано, что эпитаксиальные пленки твердых растворов AlGaAs, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии при пониженной температуре и минимальном соотношении элементов V и III групп, как и неупорядоченные твердые растворы замещения, имели кристаллическую структуру сфалерита, однако параметры их кристаллических решеток были меньше параметра решетки подложки GaAs, т.е. наблюдалось полное рассогласование с законом Вегарда из [6]. Для объяснения этого факта приходится допустить, что или атомы галлия „уходящие“ из металлической подрешетки при образовании твердого раствора не замещаются атомами алюминия, либо мышьяк уходит из своей подрешетки, а освобожденные места остаются вакантными. Таким образом, при низкотемпературной технологии роста происходит образование твердого раствора вычитания AlGaAs.

Однако уменьшение параметров решетки GaAs и AlGaAs при больших концентрациях акцепторной примеси (углерода) может происходить и при встраивании

углерода в металлическую подрешетку [4,7]. Сжатие кристаллической решетки в этом случае будет хоть и не такое большое, как при образовании твердого раствора вычитания, но на этапе роста пленки несомненно приведет к образованию субструктуры твердых растворов и возможному скоплению углерода в местах дефектов решетки, что должно отразиться и на энергетической характеристике материала, такой как ширина запрещенной зоны.

Поэтому в данной работе для изучения структурных особенностей формирования низкотемпературных пленок AlGaAs с высокими концентрациями углеродной акцепторной примеси была использована рамановская спектроскопия. Так как колебательные спектры решетки различных слоев наблюдаются как совмещение спектров каждого слоя, то используя этот инструмент, мы имеем возможность изучить отдельные слои, не повреждая структуру при использовании различных лазерных линий возбуждения с различными глубинами проникновения. А во-вторых, ввиду того что колебания решетки очень чувствительны к ближайшим атомам, мы можем исследовать кристаллическую структуру и ее качество в чрезвычайно мелком масштабе: порядка параметра решетки и потому использование рамановского рассеяния дает дополнительную, новую и иногда более подробную информацию относительно свойств и качеств тонких пленок.

Привлечение фотолюминесцентной спектрометрии как инструмента для изменения ширины запрещенной зоны, как функции концентрации акцепторной углеродной примеси также логически обосновано.

Таким образом, цель исследований на данном этапе состояла в изучении субструктуры низкотемпературных эпитаксиальных твердых растворов AlGaAs, а также влияния высоких концентраций углерода на энергетические спектры таких гетероструктур.

[¶] E-mail: paul@phys.vsu.ru

^{¶¶} E-mail: Arsentyev@mail.ioffe.ru

^{¶¶¶} E-mail: Zhurbina@vega.phys.msu.ru

Таблица 1. Состав и толщина слоев гетероструктуры AlGaAs/GaAs(100)

Образец	Состав x	Толщина пленки d , μm
EM1017	0.51	~ 1.0
EM1540	0.00	~ 1.2
EM1555	0.47(8)	~ 2.0
EM1585	0.43(8)	~ 1.5

2. Объекты и методы исследования

Образцы гетероструктур AlGaAs/GaAs(100) были выращены с целью исследования процессов автолегирования для достижения максимальной концентрации углеродного акцептора. Для этого проводились эксперименты при пониженной температуре и минимальном (2–3) соотношении V и III групп элементов в зависимости от задаваемого состава твердого раствора.

Образцы EM1540, EM1555, EM1585 были получены на установке MOC-гидридной эпитаксии „EMCORE GS 3/100“ в вертикальном реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя. Температура подложкодержателя поддерживалась 550°C , давление в реакторе 77 Торр, скорость вращения подложкодержателя 1000 об/мин. В качестве исходных реагентов использовались $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и AsH_3 . Толщина и состав выращиваемых слоев были определены с использованием сканирующей электронной микроскопии и дисперсионного анализа. Для сравнения свойств образцов, полученных по новой методике и при нормальных условиях, использовался образец EM1017, выращенный по обычной технологии.

Составы, параметры кристаллической решетки и толщины образцов приведены в табл. 1.

Спектры рамановского рассеяния получали, используя рамановский микроскоп SENTERRA Bruker с линией возбуждения 532 нм и мощностью лазерного излучения 20 мВт.

Спектры фотолюминесценции были получены при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin HR800 с возбуждением на 633 нм.

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Рамановское рассеяние

Глубина проникновения лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 532$ нм, а следовательно, и эффективная глубина анализа при рамановском рассеянии могут быть определены из соотношения $\lambda/2\pi k$, где k — коэффициент экстинкции. Соответственно в случае анализа системы AlAs–GaAs такая глубина составит приблизительно 400 нм. Это дает право говорить о том, что,

используя данную длину волны лазера для рамановского рассеяния, мы получим информацию лишь от низкотемпературного слоя.

Согласно правилам отбора, получаемым из анализа тензоров рамановского рассеяния [8] для кристаллов с алмазной структурой при обратном рассеянии от (100) поверхности, могут наблюдаться только LO фононы, а появление TO фононов запрещено.

На рис. 1, *a–d* приведены спектры рамановского рассеяния в геометрии $x(y, z)\bar{x}$ для анализируемых образцов.

Как видно из рис. 1, *a*, рамановский спектр образца EM1017, полученного по стандартной технологии, содержит GaAs и AlAs продольные оптические фононные моды в точке (Γ), локализованные около ~ 267 и $\sim 380 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Моду колебаний с частотой $\sim 195 \text{ см}^{-1}$ можно соотнести с возникновением в твердом растворе AlGaAs продольного акустического фонона LA, локализованного в точке (L) зоны Бриллюэна. Экспериментальные данные о частотах продольных оптических мод нормального образца прекрасно согласуются с литературными экспериментальными и расчетными данными [9,10].

Спектр рамановского рассеяния низкотемпературной гомоэпитаксиальной структуры GaAs/GaAs(100) (образец EM1540) содержит лишь продольный оптический фонон LO(Γ), локализованный на $\sim 293 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, *b*). Полученные экспериментальные данные, в том числе и форма спектра, для низкотемпературного гомоэпитаксиального образца свидетельствуют о бездислокационном механизме такого типа роста и отличном структурном качестве пленки.

Рамановские спектры низкотемпературных гетероструктур EM1555 и EM1585, приведенные на рис. 1, *c–d*, содержат те же моды, что и гетероструктура EM1017, выращенная методом MOCVD при стандартных условиях: продольные оптические фононные моды AlAs LO(Γ) и GaAs LO(Γ) и продольный акустический фонон LA(L). Частоты активных фононных мод для образца EM1555 следующие: $\omega_{\text{GaAs LO}(\Gamma)} \approx 250 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{AlAs LO}(\Gamma)} \approx 351 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{LA}(L)} \approx 192 \text{ см}^{-1}$, а для образца EM1585; $\omega_{\text{GaAs LO}(\Gamma)} \approx 253.5 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{AlAs LO}(\Gamma)} \approx 348.5 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{LA}(L)} \approx 192.5 \text{ см}^{-1}$. Сопоставление экспериментальных результатов о частотах активных рамановских колебаний для низкотемпературных твердых растворов AlGaAs и аналогичных данных для пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученных по стандартной технологии [9,10], показывает заметную разницу в величинах частот для гомоморфных составов твердых растворов. Как следует из результатов нашей предыдущей работы, это следствие уменьшения параметра кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки, выращенной при пониженной температуре [5]. Полученные экспериментальные результаты о частотах продольных оптических фононов LO(Γ) коррелируют с результатами ИК-спектроскопии в нашей предыдущей работе [5]. Появление же мод в области $\omega_p \approx 500 \text{ см}^{-1}$, присутствующих в спектрах низкотемпературных об-

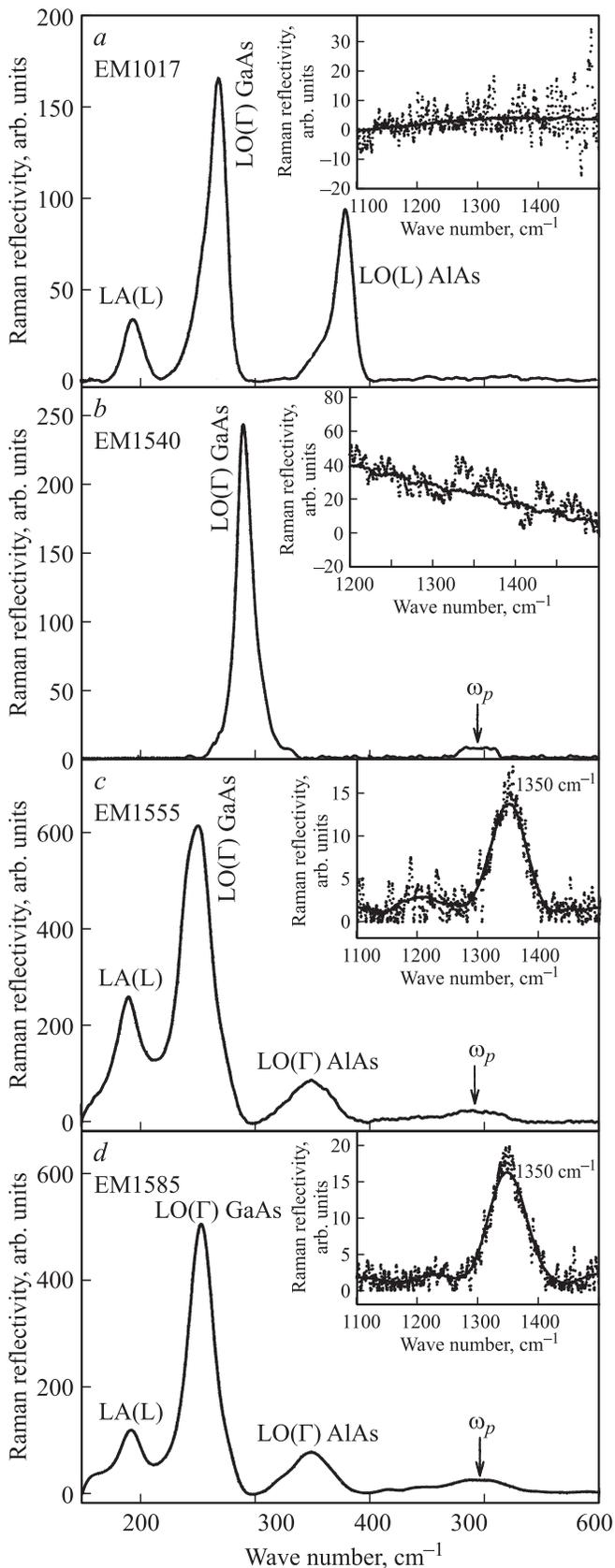


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния эпитаксиальных гетероструктур AlGaAs/GaAs(100), образцы: *a* — EM1017, *b* — EM1540, *c* — EM1555, *d* — EM1585.

разцов EM1555 и EM1585 связано с возникновением плазменных колебаний акцепторной примеси.

Кроме того, как видно из рис. 1, *c-d*, для низкотемпературных образцов характерны асимметричные формы линий активных оптических фононов AlAs LO(Γ) и GaAs LO(Γ), что также сопоставимо с данными, полученными методами рентгеновской дифракции на предыдущем этапе исследований, и свидетельствует о дефектности структуры, т.е. об образовании вакансий в кристаллической решетке.

Важно отметить, что наличие продольных акустических фононов LA(X) в пленках AlGaAs, полученных как по стандартной методике, так и по низкотемпературной технологии, не может быть объяснено с точки зрения классической теории рамановского рассеяния от плоскости (100). Их появление в рамановском спектре может быть объяснено возникновением структурного беспорядка, который появляется при замещении атомов галлия в металлической подрешетке атомами алюминия, особенно в приповерхностных слоях вследствие обратной диффузии мешьяка [10].

Для получения дополнительной информации о влиянии углеродных акцепторов при образовании дефектов структуры спектры рамановского рассеяния были получены в области 1000–1600 cm^{-1} . Результаты этих исследований приведены на вставках рис. 1, *a-d*. Точками обозначены экспериментальные данные, а сплошной линией — смоделированный усредненный спектр. Как видно из графиков, только для низкотемпературных образцов EM1555 и EM1585 в области 1000–1600 наблюдается возникновение колебательных мод. Частоты дополнительных активных колебаний приведены в табл. 2. Возникновение моды с частотой $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, присутствующей в спектрах низкотемпературных образцов, может быть объяснено появлением в пленках AlGaAs нанокристаллической графитовой фазы [11–13], возникающей, вероятнее всего, в местах дефектов кристаллической решетки. Что касается гомоэпитаксиальной низкотемпературной гетероструктуры, то, как видно из эксперимента, дополнительных активных мод в ее спектре не возникает, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа о структурном качестве образца. Однако необходимо отметить появление люминесценции в высокочастотной области для гомоэпитаксиального образца.

3.2. Фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции от исследуемых в работе образцов, приведенные на рис. 2, *a-d*, были получены при комнатной температуре в области 500–1000 нм.

Так на рис. 2, *a* представлен типичный для системы GaAs–AlAs спектр фотолюминесценции образца EM1017, выращенного по стандартной технологии. В спектре наблюдается узкая эмиссионная линия от твердого раствора AlGaAs и эмиссия от подложки GaAs,

Таблица 2. Частоты активных мод в спектрах рамановского рассеяния гетероструктур AlGaAs/GaAs(100)

Образец	GaAs $\omega_{LO(\Gamma)}$, см^{-1}	AlAs $\omega_{LO(\Gamma)}$, см^{-1}	$\omega_{LA(L)}$, см^{-1}	ω_p , см^{-1}	Дополнительные моды, см^{-1}
EM1017	267	380	195	—	—
EM1540	293	—	—	480	—
EM1555	250	351	192	500	1355
EM1585	253.5	348.5	192.5	500	1355

не поглощенная эпитаксиальным слоем. Определенные энергии эмиссионных пиков приведены в табл. 3.

Спектр низкотемпературной гомоэпитаксиальной структуры GaAs/GaAs(100) (образец EM1540), как и следовало ожидать, содержит один острый пик с энергией ~ 1.43 эВ, являющийся суммой эмиссий от подложки и эпитаксиального слоя (рис. 2, *b*).

А вот спектры низкотемпературных образцов EM1555 и EM1585 (рис. 2, *c-d*) имеют сложную структуру, которая представляет собой две широкие эмиссионные полосы с рядом характерных особенностей в виде плечей. Разложение на компоненты экспериментальных спектров фотолюминесценции низкотемпературных образцов EM1555 и EM1585 проводили с применением программного комплекса „New profile 34“. При разложении учитывались предварительно смоделированные и исключенные из общей картины эмиссии спектры фотолюминесценции подложек GaAs (рис. 2, *c-d*), данные о люминесценции которых были также получены экспериментально. При моделировании учитывались положение и полуширина экспериментальных пиков.

Как следует из расчетных данных, спектр низкотемпературной гетероструктуры EM1555 состоит из эмиссий от твердого раствора AlGaAs и подложки GaAs, соответствующих переходам зона-зона, а также двух пиков, сдвинутых относительно эмиссии подложки в высокоэнергетическую область. Результаты моделирования приведены в табл. 3.

Что касается гетероструктуры EM1585, то разложение спектра этого образца на компоненты показало, что в спектре помимо эмиссионных пиков, отвечающих за межзонные переходы в твердом растворе образца EM1585 и подложке GaAs, присутствуют дополнительные полосы, сдвинутые в высокоэнергетическую область относительно эмиссии твердого раствора и подложки, а

также еще один пик, смещенный в низкоэнергетическую сторону относительно эмиссии GaAs.

Известно, что углеродные акцепторные рекомбинационные полосы в спектрах фотолюминесценции для GaAs и твердых растворов AlGaAs смещены относительно основных эмиссионных полос в низкоэнергетическую сторону [11,14,15]. Такой результат наблюдается отчетливо лишь в спектре для образца EM1585, где присутствует смещенный относительно GaAs пик, который, скорее всего, может появляться при условии возникновения диффузии примеси из эпитаксиального слоя. Что касается эмиссионных полос от твердого раствора, то для обоих низкотемпературных образцов эти пики имеют заметно большую полуширину по сравнению с полушириной пика фотолюминесценции твердого раствора AlGaAs от стандартной гетероструктуры EM1017. Этот факт также может свидетельствовать о возникновении акцепторных рекомбинационных полос, смещенных относительно эмиссии зона-зона незначительно ввиду небольших концентраций акцепторов.

В то же время, как видно из экспериментальных и расчетных результатов, в спектрах низкотемпературных гетероструктур EM1555 и EM1585 присутствуют два одинаковых эмиссионных пика в интервалах 1.55–1.57 и 1.68–1.69 эВ (см. табл. 3), энергетический максимум которых растет с увеличением концентрации атомов алюминия. Кроме того, в спектре фотолюминесценции гетероструктуры EM1585 присутствует еще один эмиссионный пик с энергией 2.31 эВ.

Появление дополнительных эмиссионных полос, смещенных в высокоэнергетическую область, в спектрах фотолюминесценции низкотемпературных гетероструктур, на наш взгляд, обусловлено образованием нанокластеров углерода, концентрирующихся на дефектах кристаллической решетки, что было подтверждено методом рамановской спектроскопии.

Однако стоит отметить, что если появление дополнительной высокоэнергетической эмиссии возле основной полосы низкотемпературного твердого раствора AlGaAs и связанной с нанокластерами углерода обосновано ростом твердого раствора вычитания, который сам по себе является дефектным, то уже возникновение аналогичных эмиссионных полос рядом с люминесценцией подложки GaAs, на первый взгляд, может показаться необоснованным. Тем более, что ничего подобного не наблюдается в спектре гомоэпитаксиальной низкотем-

Таблица 3. Энергии пиков эмиссии в спектрах фотолюминесценции гетероструктур AlGaAs/GaAs(100)

Образец	GaAs, эВ	AlGaAs, эВ	Дополнительные эмиссионные полосы, эВ			
			—	—	—	—
EM1017	1.44	2.03	—	—	—	—
EM1540	1.43	—	—	—	—	—
EM1555	1.45	2.08	—	1.57	1.69	—
EM1585	1.44	2.05	1.38	1.55	1.68	2.31

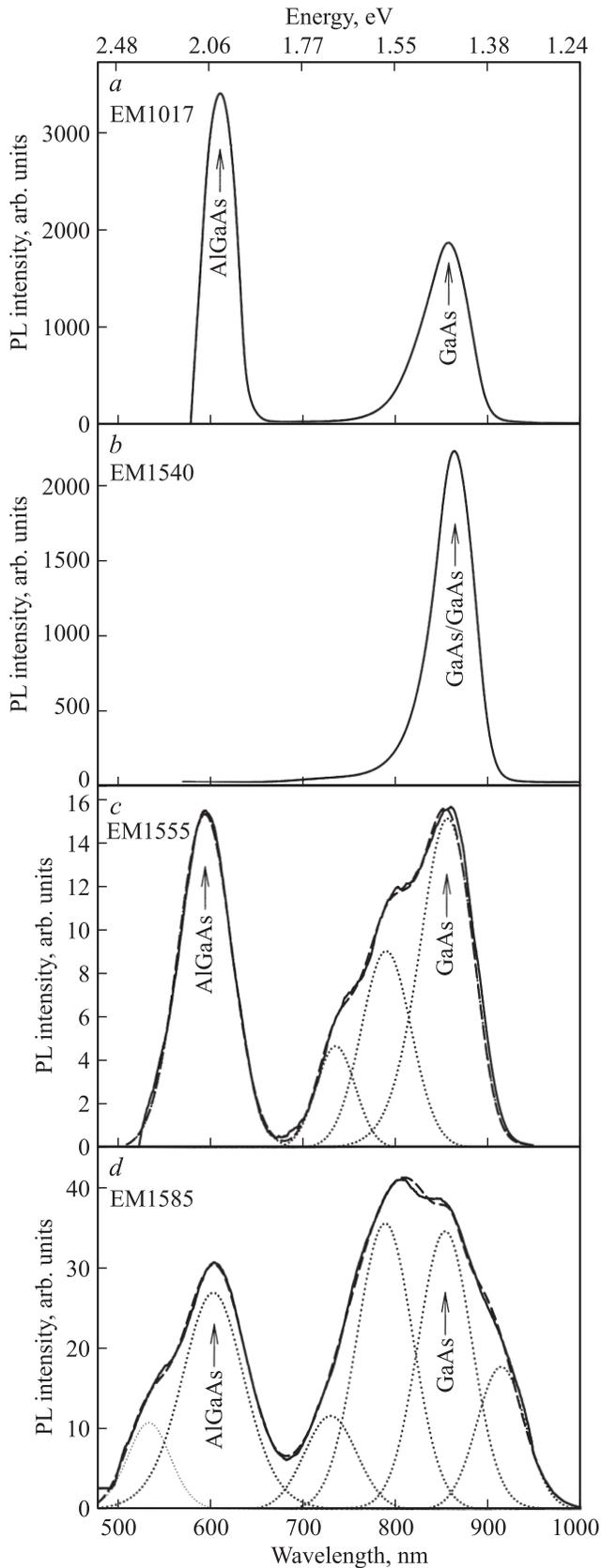


Рис. 2. Экспериментальные спектры фотолюминесценции и их разложение на компоненты для гетероструктур AlGaAs/GaAs(100), образцы: *a* — EM1017, *b* — EM1540, *c* — EM1555, *d* — EM1585.

пературной гетероструктуры. Но если учесть, что параметр кристаллической решетки низкотемпературного твердого раствора значительно меньше параметра монокристаллического GaAs, использованного в качестве подложки, то вследствие возникновения внутренних напряжений в приповерхностном слое GaAs диффузия углерода на начальном этапе роста в сторону подложки обогащает ее поверхностный слой углеродом, который может скапливаться на дефектах.

4. Заключение

1. Методами рамановского рассеяния и фотолюминесцентной спектроскопии показано, что полученные в ходе работы экспериментальные и расчетные данные коррелируют с результатами структурных и оптических исследований, выполненными в нашей предыдущей работе [5].

2. Исходя из результатов рамановской спектроскопии показано, что при высоких концентрациях углеродного акцептора атомы последнего концентрируются на дефектах кристаллической решетки твердого раствора AlGaAs с образованием нанокластеров углерода.

3. В спектрах фотолюминесценции низкотемпературных эпитаксиальных гетероструктур помимо межзонных и акцепторных рекомбинационных полос присутствуют эмиссионные максимумы, сдвинутые в высокоэнергетическую область относительно твердого раствора и подложки, появление которых предположительно связано с образованием нанокластеров углерода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты 09-02-90719-моб_ст, 09-02-97505-р_центр_а.

Список литературы

- [1] G. Timo, C. Flores, R. Campesato. *Crystal Research and Technology*, **40** (10–11), 1039 (2005).
- [2] А.В. Бойцов, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский, М.А. Путьято, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **43** (2), 278 (2009).
- [3] Paul D. Markowitz, Michel P. Zach, Patrick C. Gibbons, R.M. Penner, William E. Buhro. *J. Amer. Chem. Soc.*, **123** (19), 4502 (2001).
- [4] S. Fleischer, C.D. Beling, S. Fung. *J. Appl. Phys.*, **81** (1), 190 (1997).
- [5] П.В. Середин, А.В. Готов, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, И.С. Тарасов. *ФТП* **43** (12) (2009).
- [6] Yu.A. Goldberg. In: *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, eds by M. Levinstein, S. Rumyantsev, M. Shur (World Sci., London, 1999) v 2, pt 1.
- [7] A. Gaber, H. Zillgen, P. Ehrhart, P. Partyka, R.S. Averback. *Appl. Phys.*, **82**, 5348 (1997).
- [8] W. Hayers, R. Loudon. *Scattering of Light by Crystals* (John Wiley & Sons, N.Y., 1978).
- [9] M. Bulbul, G.D. Farran, S.R.P. Smith. *Eur. Phys. J. B*, **24** (3), 6 (2001).
- [10] B. Jusserand, J. Sapriel. *Phys. Rev. B*, **24**, 7194 (1981).
- [11] Moonsuk Seon. Thesis. Texas Tech University (1999).

- [12] A.J. Moll, E.E. Haller, J.W. Agedll, W. Walukiewicz. Appl. Phys. Lett., **65**, 1145 (1994).
- [13] J. Wagner, R.C. Newman, B.R. Davidson, S.P. Westwater, T.J. Bullough, T.B. Joyce, C.D. Latham, R. Jones, S. Oberg. Phys. Rev. Lett., **78**, 74 (1997).
- [14] V. Swaminathan, J.L. Zilko, W.T. Tsang, W.R. Wagner. J. Appl. Phys., **53**, 5163 (1982).
- [15] Hong Wang, Geok Ing Ng, Haiqun Zheng, Penghua Zhang. J. Appl. Phys., **86**, 11 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

Substructure and photoluminescence of low temperature heterostructures AlGaAs/GaAs(100)

*P.V. Seredin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya,
I.N. Arsenyev*, D.A. Vinokurov*, A.L. Stankevich*,
I.S. Tarasov*, I.A. Zhurbina⁺*

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Science,
194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Methods of Raman backscattering and photoluminescent spectroscopy allowed to study substructure and luminescence of epitaxial low temperature MOCVD AlGaAs/GaAs(100) heterostructures. It is shown that experimental data received during work correlate with results of the structural and optical researches accomplished in the previous work. The assumption that at high concentration of a carbon acceptor atoms concentrated on defects of a crystal lattice of AlGaAs solid solution with formation of carbon nanoclusters is confirmed.