

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{C}_y$

© 2012 П. В. Середин¹, Э. П. Домашевская¹, И. Н. Арсентьев², И. С. Тарасов²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 20.03.2012

Аннотация. При высоких концентрациях углерода ($y > 0.001$) атомы примеси могут концентрироваться на дефектах кристаллической решетки МОС-гидридного эпитаксиального низкотемпературного твердого раствора $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{C}_y$ с образованием нанокластеров углерода.

Ключевые слова: твердые растворы, $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{C}_y$, МОС-гидридная эпитаксия.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что электронные и оптические свойства сложных полупроводниковых систем можно сравнительно легко оптимизировать в соответствии с насущными потребностями электроники, а использование этих материалов становится особенно привлекательным при разработке быстродействующих электронных и оптоэлектронных приборов. В последние несколько лет разработка новых методов легирования [1], включающих точный контроль уровня легирования [2] и новые способы реактивации примесей [3, 4], привели и к значительному улучшению качества эпитаксиальных слоев и, как следствие, расширили сферу их применения в электронной промышленности [5, 6]. Основными легирующими примесями в A_3B_5 являются углерод и кремний. Однако, несмотря на частое использование и высокую степень изученности их поведения в качестве примесей, перед исследователями стоит ряд неразрешенных проблем, порожденных их использованием. Так, к примеру, недостатков дополнительных прекурсоров (CCl_4 и CBr_4) можно избежать, если принять во внимание собственное (внутреннее) легирование (автолегирование) углеродом. Собственное легирование происходит при уменьшении соотношения элементов V/III групп, в результате чего происходит интенсивное внедрение углерода из метильных групп триметилгаллия или триметилалюминия [7, 8]. В работах [9, 10] сообщается, что концентрация углерода растет с уменьшением соотношения мольных долей элементов V и III групп в газовой фазе и остается практически неизменным для значений $\text{V/III} < 1$.

Таким образом, был найден предел, при котором возможны максимальные концентрации углерода как легирующего элемента. Низкие значения соотношения V/III вплоть до 1.3 позволяют получить концентрации до $1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Максимальные значения $\geq 1,8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ были достигнуты в интервале температур роста 530—650 °С.

Легирование твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ углеродом с высокими концентрациями должно привести к встраиванию примеси в металлическую подрешетку [11, 12]. Это, в свою очередь, может привести не только к образованию субструктуры твердых растворов и возможному скоплению углерода в местах дефектов решетки, но и отразится на энергетической характеристике материала, такой как ширина запрещенной зоны.

Поэтому целью нашей работы являются исследования особенностей атомного строения и оптических свойств низкотемпературных полупроводниковых гетероструктур на основе тройных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, автолегированных углеродом.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{C}/\text{GaAs}(100)$ были выращены в Лаборатории Полупроводниковой люминесценции и инжекционных излучателей ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН на установке МОС-гидридной эпитаксии «EMCORE GS 3/100» в вертикальном реакторе при пониженной температуре и минимальном (3—5) соотношении элементов V и III. Толщина и состав рассчитывались из данных, определенных для твердых растворов,

выращиваемых при стандартных условиях: температура роста 700—800 °С, соотношение элементов пятой и третьей групп ~ 100 —200. Для сравнения свойств образцов, полученных по новой методике и при нормальных условиях, использовался образец EM1017 с $x \sim 0.50$, выращенный по обычной технологии.

Определение параметров решеток и структурное согласование эпитаксиальных слоев с подложкой проводили с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометре ARL X'TRA Thermo Techno с высоким угловым разрешением на $Cu_{K\alpha 1,2}$ излучении. Спектры фотолюминесценции были получены при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin HR800 с возбуждением на 332 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты рентгеновской дифракции приведены на рис. 1. Как видно из полученных результатов, профиль (600) дифракции от всех образцов представляет собой наложение дублетов от подложки и твердого раствора. Однако в отличие от гетероструктуры EM1017, выращенной по стандартной методике, расположение $K\alpha_{1,2}$ -дублетов пленки и подложки у низкотемпературных гетероструктур отличается принципиально. $K\alpha_{1,2}$ -дублет от эпитаксиального твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As:C$ расположен со стороны больших углов 2θ от дублета GaAs(100). Это свидетельствует о том, что параметр кристаллической решетки твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As:C$ стал меньше параметра GaAs(100). Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать заключение о том, что твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As:C$ гетероструктуры EM1585, скорее всего, претерпевает композиционное расслоение на два близких состава. Это хорошо заметно из анализа формы дифракционного дублета от твердого раствора. Так полуширина $K\alpha_{1,2}$ -дублета от твердого раствора гетероструктуры EM1585 почти в два раза больше полуширины для гетероструктуры EM1555 и в 2,5 раза, чем у гетероструктуры с близким к EM1585 составом.

На основании данных рентгеноструктурного анализа были определены полуширины дифракционных $K\alpha_{1,2}$ -дублетов, рассчитаны межплоскостные расстояния и параметры решеток в направлении роста. Результаты рентгеновской дифракции для низкотемпературных гетероструктур приведены в табл. 1.

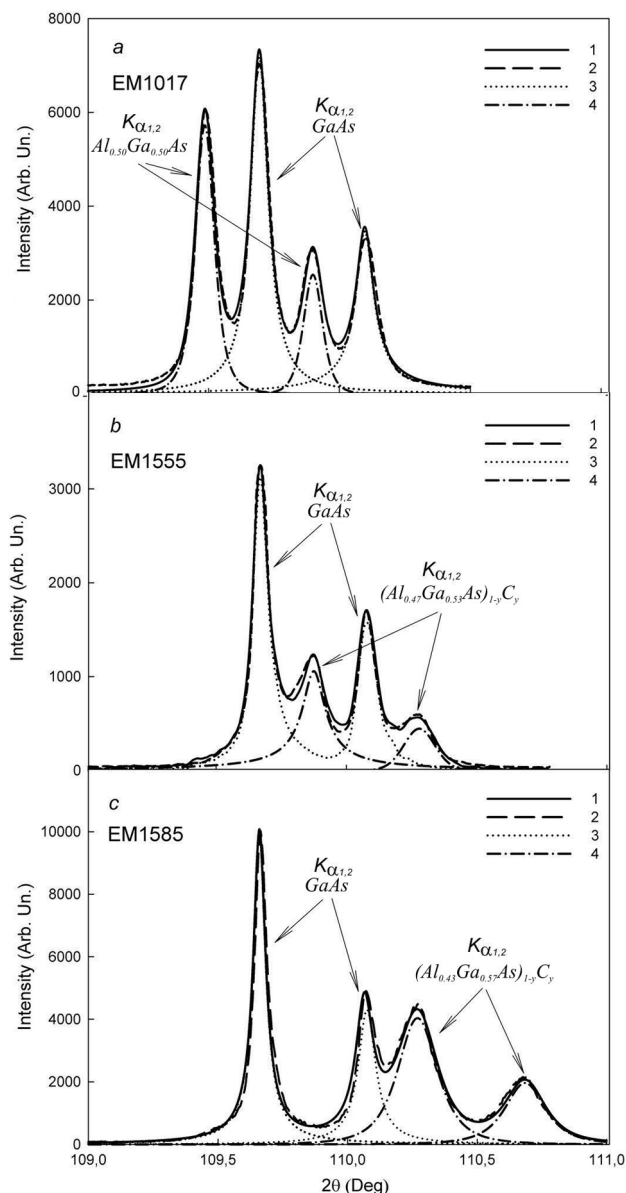


Рис. 1. Профили рентгеновской дифракции от плоскости (600) гетероструктур: *a* — EM1017; *b* — EM1555; *c* — EM1585. Линии на рисунках: 1 — эксперимент; 2 — модель; 3 — подложка GaAs(100); 4 — твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$

Использование метода рентгеновского микроанализа помогло уточнить величины концентраций элементов в низкотемпературных твердых растворах, поскольку рентгеноструктурные исследования показали неожиданные результаты. Так как данным методом невозможно точно установить концентрацию атомов углерода, в виду его большого содержания в камере для микроанализа, то данные, приведенные в табл. 1, содержат лишь уточненные концентрации атомов алюминия, галлия и мышьяка. Анализируя полученные результаты, важно

Таблица 1. Результаты рентгеновского дифракционного анализа и рентгеновского микроанализа гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C/GaAs}(100)$

Гетероструктура		Состав по данным МА, x	Атомный состав ТР по данным МА			Рентгеноструктурный анализ		
			n_{Al} , ат. %	n_{Ga} , ат. %	n_{As} , ат. %	Полуширина, $\Delta\theta^\circ$	$a^\perp_{\text{эксп}}$, Å	a^V , Å
EM1017	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	0.50	25.5	24.5	50.0	0.08	5.6604	5.6572
	GaAs(100)	—	—	—	—	0.08	5.6532	5.6532
EM1555	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C}$	0.47	23.6	26.9	49.4	0.11	5.6461	—
	GaAs(100)	—	—	—	—	0.07	5.6532	—
EM1585	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C}$	0.43	21.7	28.9	49.3	0.18	5.6321	—
	GaAs(100)	—	—	—	—	0.06	5.6532	—

отметить, что атомный процент мышьяка в эпитаксиальных слоях низкотемпературных пленок с учетом погрешности измерений меньше суммарного содержания атомов алюминия и галлия, что в свою очередь указывает на отличающееся от стандартного неупорядоченного твердого раствора заполнение металлической и неметаллической подрешеток основными атомами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ УГЛЕРОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Исследования структурного качества пленок $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, аналогичные представленным в нашей работе, были проведены в [11], где образцы на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низких температурах (~250 °С). В работе [11] было показано, что при низкотемпературной МЛЭ в пленках $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ наблюдался избыток атомов мышьяка, который мог образовывать упорядоченно расположенные в толще пленки кластеры, вследствие чего параметр кристаллической решетки низкотемпературных $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ был больше, чем у нормальных твердых растворов. Последующий отжиг пленок перераспределял избыточный мышьяк и приводил к уменьшению параметров решетки до «нормальных» для данных концентраций величин.

Существенным отличием наших низкотемпературных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C}$, полученных методом МOCVD, является то, что параметр кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки, выращенной при пониженной температу-

ре, по своей абсолютной величине меньше, чем у GaAs, что противоречит общеизвестному для системы AlAs — GaAs закону Вегарда. Следует отметить, что технологически заданный состав низкотемпературных твердых растворов, рассчитанный для слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ при нормальных условиях (температура роста 600—700 °С, соотношение элементов пятой и третьей групп ~ 100—200), не совпадает с определенным методом рентгеновского микроанализа. К сожалению, методом микроанализа не удалось определить концентрацию легирующей примеси — углерода. Однако все имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что акцепторная примесь углерода присутствует в пленках низкотемпературных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в довольно высокой концентрации, поскольку значительное уменьшение параметров и сжатие кристаллической решетки GaAs:C и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C}$ при больших концентрациях углерода может происходить при встраивании углерода в решетку твердого раствора [11, 12], так как атомный радиус углерода значительно меньше атомных радиусов алюминия, галлия и мышьяка.

Хорошо известно, что углерод занимает в кристаллической решетке арсенида галлия положения регулярных узлов в подрешетке мышьяка и образует мелкие акцепторные уровни, обозначаемые C_S^- , [14]. Поэтому расчет параметров решетки с учетом внутренних напряжений для низкотемпературных эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:C/GaAs}(100)$ может быть выполнен по методике описанной в [15—18] и с использованием обобщенного закона Вегарда для четверной систе-

Таблица 2. Параметры низкотемпературных гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As:C/GaAs(100)$ по данным структурных и спектроскопических исследований

Гетероструктура	Состав, x	a^V , Å	Концентр. углерода в соотв. с XRD, y	E_g , в соотв. с расчетом (4), эВ	E_g эксперим [13], эВ
EM1017 $Al_xGa_{1-x}As$	0.50	5.6572	—	2.04	1.96
EM1555 $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$	0.47	5.6493	0.004	2.07	2.08
EM1585 $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$	0.43	5.6415	0.007	2.06	2.05

мы твердых растворов $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$, который с учетом линейного приближения будет иметь вид:

$$a(x, y) = a_{Al_xGa_{1-x}As}(1 - y) + a_{diamond}y = (5.65325 + 0.0078x)(1 - y) + 3.5670y, \quad (2)$$

где x — концентрация атомов алюминия, y — концентрация атомов углерода в четверном твердом растворе, $a_{diamond}$ — параметр решетки алмаза.

При проведении расчетов предполагалось, что коэффициенты Пуассона для четверных твердых растворов могут быть найдены аналогично тому, как задан закон Вегарда:

$$v(x, y) = v_{Al_xGa_{1-x}As}(1 - y) + v_{diamond}y = (0.255x + 0.312(1 - x))(1 - y) + 0.103y. \quad (3)$$

Коэффициент Пуассона для алмаза $v_{diamond}$ был взят из [19].

Такой подход позволяет не только рассчитать параметры решетки для образцов $Al_xGa_{1-x}As:C$, но и определить концентрации легирующей акцепторной примеси — углерода (табл. 2).

Из расчетных данных хорошо видно, что концентрация углерода, введенного в решетку твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ при низкотемпературной МОС-гидридной эпитаксии достаточно велика и составляет доли атомного процента, что достаточно для образования твердого раствора замещения, а также для образования сложных структурных дефектов.

На основе вышеописанной (см. (2)) интерполяционной схемы для закона Вегарда четверного твердого раствора $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$ по аналогии можем записать зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации атомов в твердом растворе — уравнение Куффала:

$$E_{g(AI_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y} = E_{gAl_xGa_{1-x}As}(1 - y) + E_{g,diamond}y = (1.437 + 1.247x)(1 - y) + 15.3y \quad (4)$$

Величина ширины запрещенной зоны алмаза $E_{g,diamond} = 15.3$ эВ была взята из [17].

Используя уравнение Куффала (4) для $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$, можем определить энергии эмиссий E_g , соответствующие ширине запрещенной зоны твердых растворов низкотемпературных гетероструктур EM1555 и EM1585. Анализ полученных расчетных данных (табл. 2) и сравнение их с экспериментальными данными из спектров фотолюминесценции для твердых растворов (см. рис. 2), полученных нами в нашей предыдущей работе [13], позволяет говорить о полном соответствии результатов эксперимента и расчета.

Теперь предполагая, что эмиссия с $E_g \sim 2.31$ эВ является следствием образования нанокластеров, в соответствии с (4) можем определить концентрацию атомов углерода в эпитаксиальной пленке гетероструктуры EM1585 с $x \sim 0.43$. Расчет показывает, что концентрация примеси должна лежать в пределах $y \sim 0.035$, что в пять раз превышает определенную нами по данным рентгеноструктурного анализа (см. табл. 2). Т.е. можно говорить о том, что локальная концентрация углерода должна быть выше средней величины, рассчитанной для твердого раствора $(Al_xGa_{1-x}As)_{1-y}C_y$, что с учетом наших результатов рамановской спектроскопии о кластеризации углерода на дефектах кристаллической решетки [20—22] подтверждает сделанные предположения.

Как и в случае с твердыми растворами $Al_xGa_{1-x}As$, легированными кремнием, мы можем установить оптимальные концентрации углерода, приводящие к полному согласованию параметров кристаллических решеток эпитаксиального слоя с растворенным углеродом и монокристаллической подложкой. Для этого достаточно в уравнении (2) с учетом внутренних напряжений искомый пара-

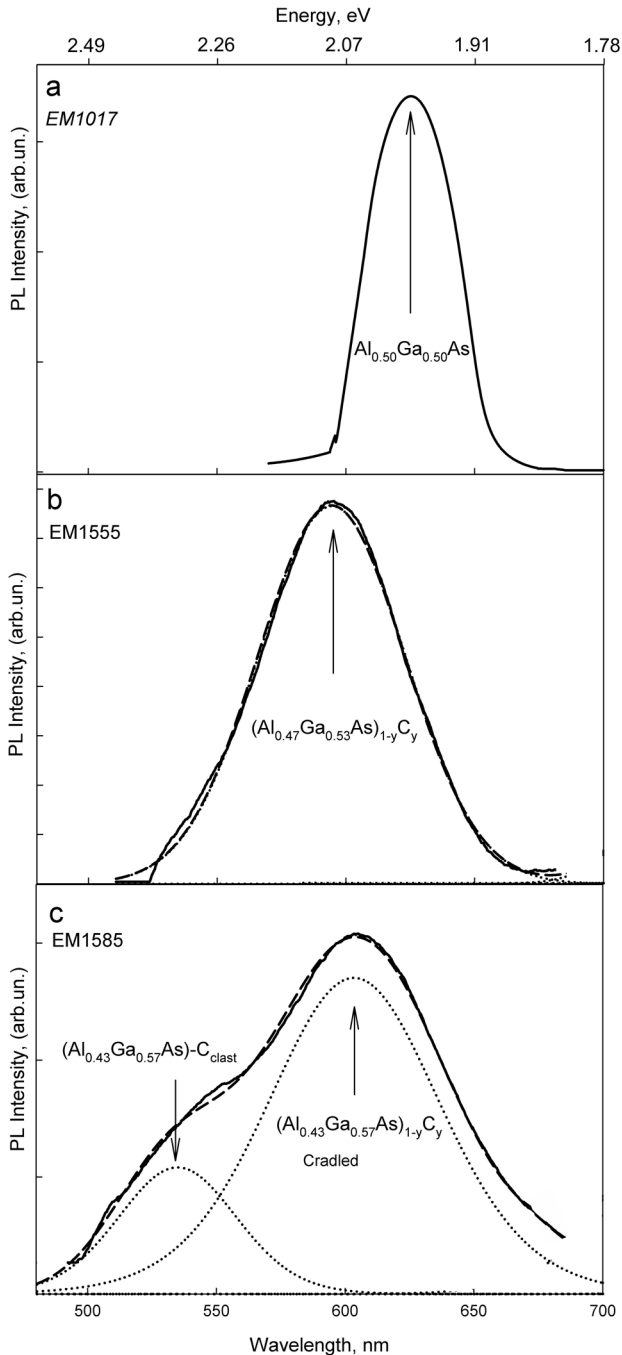


Рис. 2. Экспериментальные спектры фотолюминесценции твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{C}$ и их разложение на компоненты: *a* — EM1017 $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}/\text{GaAs}(100)$; *b* — EM1555 $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{As}:\text{C}/\text{GaAs}(100)$; *c* — EM1585 $\text{Al}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}:\text{C}/\text{GaAs}(100)$

метр решетки эпитаксиального слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{C}$ приравнять к параметру арсенида галлия.

Таким образом, согласование решеток гетеропары $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{C}$ — **GaAs** в зависимости от концентраций атомов в металлической подрешетке

может быть достигнуто за счет введения углеродной примеси с концентрацией:

$$y = \frac{0.0078x}{2.08625 + 0.0078x}. \quad (5)$$

ВЫВОДЫ

Таким образом, можно говорить о том, что экспериментальные и расчетные данные, полученные методами рентгеновской дифракции и фотолюминесцентной спектроскопии, коррелируют между собой. Можно утверждать, что при высоких концентрациях углеродного акцептора образуются четверные твердые растворы $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{1-y}\text{C}_y$, причем атомы углерода концентрируются на дефектах кристаллической решетки эпитаксиального твердого раствора с образованием нанокластеров примеси.

Появление дополнительных эмиссионных полос, смещенных относительно основных в спектрах фотолюминесценции низкотемпературных гетероструктур, обусловлено переходами как с акцепторных уровней, так и с примесных центров, обусловленных образованием нанокластеров углерода.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-736.2011.2, гранта РФФИ 12-02-90700-моб_ст и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Проект 2010-1.3.1-121-018-030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pearton S. J., et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. I. 13. P. 1263.
2. Ren F., et al. // IEEE Electron Device Lett. 1993. V. 14. I. 7. P. 332.
3. Ren F., et al. // Solid State Electron. 1995. V. 38. I.9. P. 1635.
4. Shiralagi K., Walther M., Tsui R. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 164. I. 1—4. P. 334.
5. Linden K. J., et al. // Photonics Spectra. 1991. V. 25. P. 91.
6. Bursky D. // Electron. Design. 1990. V. 9. P. 152.
7. Tsen T., et al. // 15-th Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symp., Tech. Digest. New York, IEEE. 1993. P. 193—196.
8. Mii Y. J., Karunasiri R. P. G., Wang K. L. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 53. I. 21. P. 2050.
9. Saunier P., et al. // 10-th Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symp., Tech. Digest. New York, IEEE. 1988. P. 37—39.
10. Thiede A., et al. // 20-th Gallium Arsenide Integrated Circuit (GaAs IC) Symp., Tech. Digest. New York, IEEE. 1998. P. 34—43.

11. *Fleischer S., Beling C. D., and S. Fung.* // Journal of Applied Physics. 1997. V. 81. I. 1. P. 190—198.
12. *Gaber A., Zillgen H., Ehrhart P., et al.* // Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 5348.
13. *Середин П. В., Глотов А. В., Домашевская Э. П. и др.* // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 2. С. 194—199.
14. Handbook of Semiconductors Technology. Processing of Semiconductors / Edited by K.A. Jackson and W. Schroter. Volume 2 // Wiley-VCH Verlag. 2000.
15. *Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Lukin A. N., et al.* // Surface and Interface Analysis. 2006. Т. 8. С. 4.
16. *Середин П. В., Домашевская Э. П., Руднева В. Е. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. Вып. 9. С. 1261—1266.
17. *Середин П. В., Глотов А. В., Домашевская Э. П. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. Вып. 12. С. 1654—1661.
18. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Physica B: Condensed Matter. 2010. Т. 405. № 12. С. 2694—2696.
19. *Goldberg Yu. A.* Handbook Series on Semiconductor Parameters, ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur // World Scientific, London. 1999. V. 2. P. 1.
20. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Physica B: Condensed Matter 2010. V. 405. I. 12. P. 2694—2696.
21. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Semiconductors. 2009. Т. 43. № 12. С. 1610—1616.
22. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P., et al.* // Semiconductors. 2010. Т. 44. № 2. С. 184—188.

Середин Павел Владимирович — к.ф.-м.н., с.н.с. кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — PhD (phys.-math. science), senior staff scientist, solid state physics and nanostructures department, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, заведующая кафедрой ФТТ и НС Воронежского государственного университета; e-mail: fit@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (phys.-math. science), professor, chief of solid state physics and nanostructures department, Voronezh State University; e-mail: fit@phys.vsu.ru

Арсентьев Иван Никитич — д.т.н., профессор, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Arsentyev Ivan N. — grand PhD (eng.), professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

Тарасов Илья Сергеевич — д.ф.-м.н., профессор, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, С-Петербург

Tarasov Iliya S. — grand PhD (phys.-math.), professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru