

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ, С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЛЕГИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА КРЕМНИЕМ

© 2010 П. В. Середин

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

Поступила в редакцию: 22.06.2010 г.

Аннотация. В работе исследовались гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ и гомоэпитаксиальные структуры $\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии. Зафиксированные в проведенных нами экспериментах изменения, происходящие в высоколегированных твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, ведут не только к перестройке электронной плотности и образованию глубоких уровней (DX-центров) с последующей релаксацией кристаллической решетки твердого раствора, но и как главное следствие указывают на образование четверного раствора замещения типа $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Si}_{y+z}\text{As}_{1-z}$ выращенный на подложке $\text{GaAs}(100)$.

Ключевые слова: гетероструктуры, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, легирование кремнием, DX-центры.

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы усилия технологов, исследователей и теоретиков сконцентрированы на изучении физических свойств полупроводниковых твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, поскольку тонкие пленки на их основе являются базисом для большинства оптоэлектронных компонентов, гетеролазеров, а также элементов эффективных солнечных фотопреобразователей. Разработка любого из вышеречисленных устройств, требует от полупроводникового эпитаксиального материала определенных и стабильных электрических и оптических свойств. Существенно изменять такие свойства можно посредством введения небольшого количества примесей и дефектов. Однако, если один тип дефектов может оказаться полезным, то другой может сделать будущий прибор некачественным.

Среди дефектов в полупроводниках есть примеси, широко используемые как легирующие, для управления типом проводимости и электросопротивлением, которые хорошо известны как «мелкие» доноры и акцепторы. Их энергия ионизации очень мала по сравнению с шириной запрещенной зоны данного полупроводника. В тоже время существуют в большом количестве дефекты, называемые «глубокими» центрами. К ним относят, во-первых, те, энергия которых может лежать вблизи середины запрещенной зоны, а, во-вторых, дефекты,

свойства которых похожи на свойства дефектов с глубокими уровнями.

Известно, что глубокие уровни образуются примесями замещения (когда замещается атом кристаллической решетки), не расположенными в периодической таблице вблизи атомов основной решетки. Междоузельные примеси и комплексы также могут образовывать глубокие центры. Влияние глубоких примесей таких, как золото и платина, используется для уменьшения времени жизни основных носителей заряда в быстродействующих приборах, например, тиристорах [1], детекторах [2].

Смещения решетки при высоких степенях легирования несут ответственность за неустойчивость между состояниями мелких и глубоких уровней, что приводит к преобразованию мелких доноров в глубокие центры в твердом растворе AlGaAs [3, 4].

Таким образом, микроскопические конфигурации релаксированного состояния и вопрос релаксации параметра решетки все еще является спорным, тем более при разном уровне легирования исходного эпитаксиального материала, и в тоже время, как нам кажется, он остается ключевым в понимании природы и свойств материалов с DX-центрами поскольку релаксация решетки в несколько раз медленнее релаксации электронной плотности.

Необходимость более детального изучения микроструктурных свойств дефектов, их взаимосвязь с оптическим экспериментом в структурах с высоким уровнем легирующей акцепторной или донорной примеси является весьма актуальным вопросом на данный момент у исследователей и потому поднятые во введении этой статьи вопросы являются целью нашей работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тестируемые образцы, представляющие собой гомоэпитаксиальные структуры $GaAs:Si/GaAs(100)$ и гетероструктуры $Al_xGa_{1-x}As:Si/GaAs(100)$, выращивались для создания туннельного перехода на установке МОС-гидридной эпитаксии «EMCORE GS 3/100» в вертикальном реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя. Температура подложкодержателя варьировалась в пределах 650—750 °С давление в реакторе 77Торр, скорость вращения подложкодержателя 1000 об/мин. В качестве исходных реагентов использовались триме-

тил галлия $Ga(CH_3)_3$, триметил алюминия $Al(CH_3)_3$ и арсин AsH_3 . Источником легирующего элемента кремния служил дисилан Si_2H_6 . Толщина и состав выращиваемых слоев, составы и толщины, а также поток дисилана для исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Структурное качество гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов проводили с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометрах ARL X'TRA Thermo Techno с высоким угловым разрешением на $Cu_{K\alpha 1,2}$ излучении и ДРОН 4-07 на $Co_{K\alpha 1,2}$ излучении. ИК-спектры отражения от гетероструктур были получены с использованием ИК-Фурье спектрометра Vertex-70 Bruker. Изучение морфологии поверхности было проведено на растровом электронном микроскопе JOEL, концентрации элементов в твердом растворе были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки Oxford Instruments. Холловские измерения проводились шестизондовым методом по стандартной методике при температуре жидкого азота.

Таблица 1. Состав и параметры исследованных гетероструктур

Образец	Состав x	Температура, °С	Поток Si_2H_6 , см ³ /мин	Холловская концентрация, см ⁻³	Толщина пленки, мкм
EM 2010	0	700	400	7.7×10^{17}	1.7
EM 2011	0	650	400	2.7×10^{17}	1.7
EM 2012	0	650	100	6.25×10^{17}	1.7
EM 2013	0	750	100	3.9×10^{18}	1.7
EM 2014	0	750	400	2.5×10^{18}	1.7
EM2015	0.25	750	400	3.3×10^{17}	2
EM 2016	0.25	750	100	4.2×10^{17}	2
EM 2017	0.25	700	100	9.9×10^{16}	2
EM 2018	0.25	700	400	3.13×10^{16}	2
EM 2019	0.25	650	400	1.9×10^{16}	2
EM 2021	0.40	650	100	3.7×10^{16}	2
EM 2022	0.40	650	400	1.5×10^{16}	2
EM 2023	0.40	700	400	2.9×10^{16}	2
EM 2024	0.40	700	100	7.8×10^{16}	2
EM 2025	0.40	750	100	2×10^{17}	2
EM 2026	0.40	750	400	1.3×10^{17}	2

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было подмечено, для успешного решения фундаментального вопроса о происхождении стабилизированной релаксации кристаллической решетки в эпитаксиальных слоях $Al_xGa_{1-x}As$ легированных Si необходимо знание микроскопической структуры. Если DX-центр представляет собой комплекс, то изменения в электронной структуре при ионизации могут привести к молекулярной перестройке.

Как показали результаты рентгеновского микроанализа, содержание внедренного в твердые растворы кремния колеблется в пределах 0.1—0.9 ат. % (см. табл. 2), что уже само по себе достаточно для образования четверного твердого раствора. В тоже время, данные Холловских измерений концентраций свободных электронов при температуре жидкого азота дают величины 10^{17} — 10^{18} см⁻³. Большинство экспериментов с DX-

Таблица 2. Данные рентгеновструктурного анализа и рентгеновского микроанализа

Образец	Концентрация x	n_{Si} , ат. %	Параметр решетки, Å
EM 2010	0	0.56	5.6498(3)
EM 2011	0	1	5.6497(8)
EM 2012	0	0.5	5.6513(1)
EM 2013	0	0.46	5.6514(8)
EM 2014	0	0.5	5.6498(3)
EM2015	0.24	0.6	5.6520(6)
EM 2016	0.232	0.37	5.6542(7)
EM 2017	0.246	0.4	5.6539(8)
EM 2018	0.242	1.1	5.6522(3)
EM 2019	0.22	0.6	5.6525(1)
EM 2021	0.378	0.4	5.6560(4)
EM 2022	0.35	0.9	5.6544(0)
EM 2023	0.388	0.58	5.6541(8)
EM 2024	0.366	0.01	5.6556(7)
EM 2025	0.364	0.1	5.6556(9)
EM 2026	0.364	0.4	5.6540(2)

центрами показывали, что концентрация DX почти равна концентрации легирующих доноров [8], однако все эти измерения были выполнены при малых концентрациях легирующего элемента — Si, что в корне отличается от тех концентраций, которые удалось достичь в нашем эксперименте. Исследования морфологии поверхности гомоэпитаксиальных структур GaAs:Si/GaAs(100) и гетероструктур с твердыми растворами $Al_xGa_{1-x}As$:Si показали, что рельеф поверхности всех образцов практически идеально монотонно гладкий.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения изменений происходящих в кристаллической решетке при образовании DX-центров в эпитаксиальных твердых растворах $Al_xGa_{1-x}As$ с высокой концентрацией легирующего элемента кремния и различных концентрациях алюминия в металлической подрешетке необходимо знать параметры кристаллических решеток твердых растворов.

Постоянная решетки твердых растворов a^v с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое в соответствии с линейной теорией упругости может быть рассчитана как [5]:

$$a^v = a^\perp \frac{1-v}{1+v} + a^\parallel \frac{2v}{1+v} \quad (1)$$

где v — коэффициенты Пуассона для эпитаксиальных слоев, a^\perp и a^\parallel — перпендикулярная и параллельная составляющие параметра решетки.

В виду роста слабо рассогласованной по параметру решетки с монокристаллической подложкой GaAs пленки $Al_xGa_{1-x}As$, параллельная составляющая эпитаксиального слоя a^\parallel может быть заменена параметром кристаллической решетки GaAs: $a^\parallel = a_{GaAs} = 5.65325 \text{ Å}$

Таким образом, соотношение (1) для параметра решетки эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ с учетом линейной зависимости для коэффициента Пуассона

$$v_{Al_xGa_{1-x}As} = xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs}$$

может быть записано как:

$$a_{Al_xGa_{1-x}As}^v = a_{Al_xGa_{1-x}As}^\perp \frac{1 - (xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs})}{1 + (xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs})} + a_{GaAs}^v \frac{2(xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs})}{1 + (xv_{AlAs} + (1-x)v_{GaAs})} \quad (2)$$

Для определения тетрагональных искажений и рассогласования решеток у исследуемых образцов гетероструктур была выбрана симметричная дифракционная линия (600), которая изучалась нами с использованием медного излучения для гетеро-

структур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ и с использованием излучения кобальта для гомоэпитаксиальных структур $\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$. Использование CoK_α -излучения для исследования автоэпитаксиальных структур выгодно с той точки зрения, что эпитаксиальная пленка GaAs, хотя и легирована кремнием с довольно высокими концентрациями, но все же прекрасно согласована по параметру решетки с монокристаллической подложкой GaAs(100). Поэтому, сводя к минимуму инструментальную ошибку в нахождении угла дифракции, наивысшая точность в определении параметра достигается при использовании последних (дальних) дифракционных линий. Если для медного излучения (600) дифракция лежит в интервале углов $109\text{--}111^\circ$, то для излучения кобальта в пределах $142\text{--}145^\circ$. Следовательно, на таких углах малая дисторсия кристаллической решетки в гомоэпитаксиальных структурах вызывает наибольший сдвиг $K\alpha_{1,2}$ -дублета пленки относительно подложки, что позволяет повысить точность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки до $\sim 0.0001 \text{ \AA}$.

На рис. 1*a–e* приведены профили рентгеновской дифракции от автоэпитаксиальных гетроструктур $\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$. Как видно из экспериментальных данных, дифракция от плоскости (600) представляет наложение двух $K\alpha_{1,2}$ дублетов: один от пленки GaAs:Si, второй от монокристаллической подложки GaAs(100). Разложение дифракционных профилей на составляющие проводили с помощью программного пакета SigmaPlot 11, позволяющего минимизировать погрешности разложения и автоматизировать процесс подбора моделирующего профиля. Моделирование экспериментального профиля дифракции начинали с выделения $K\alpha_{1,2}$ -дублета подложки GaAs(100). Для этого из общего профиля вычитали дублет от подложки GaAs(100), учитывая, что в силу своей малой толщины $\sim 2 \text{ мк}$ эпитаксиальная пленка незначительно ослабляет брэгговское отражение от подложки, т.к. слой половинного ослабления рентгеновского излучения для нашей системы составляет $\sim 17 \text{ мк}$. Далее из полученной дифракционной кривой выделяли дифракцию от эпитаксиальной пленки GaAs:Si. На основании полученных данных была определена полуширина дифракционных $K\alpha_{1,2}$ -дублетов и рассчитаны межплоскостные расстояния.

Профили рентгеновской дифракционной линии (600), полученные от эпитаксиальных гетроструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с содержанием алюминия в металлической подрешетке близким к 25% приведены на рис. 2*a–e*, а от эпитаксиальных

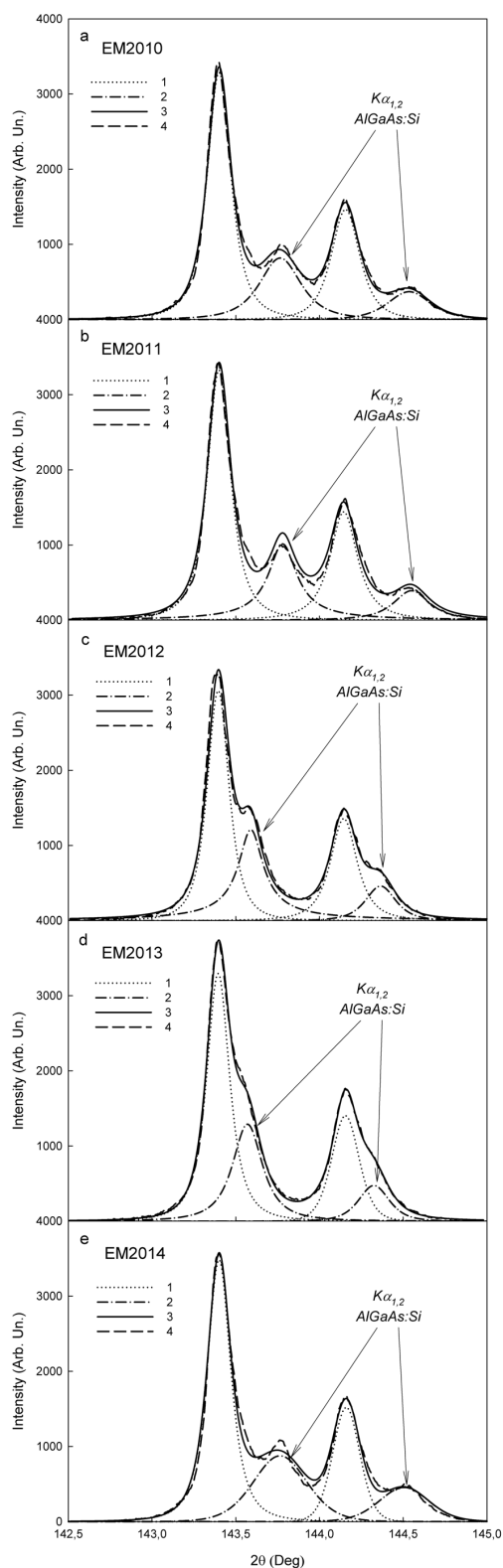


Рис. 1. Профили дифракционных линий (600) от гомоэпитаксиальных гетроструктур $\text{GaAs}/\text{Si}/\text{GaAs}(100)$: *a* — образец EM2010, *b* — образец EM2011, *c* — образец EM2012, *d* — образец EM2013, *e* — образец EM2014. Линии на рисунках: 1 — подложка GaAs(100); 2 — твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 3 — модель; 4 — эксперимент

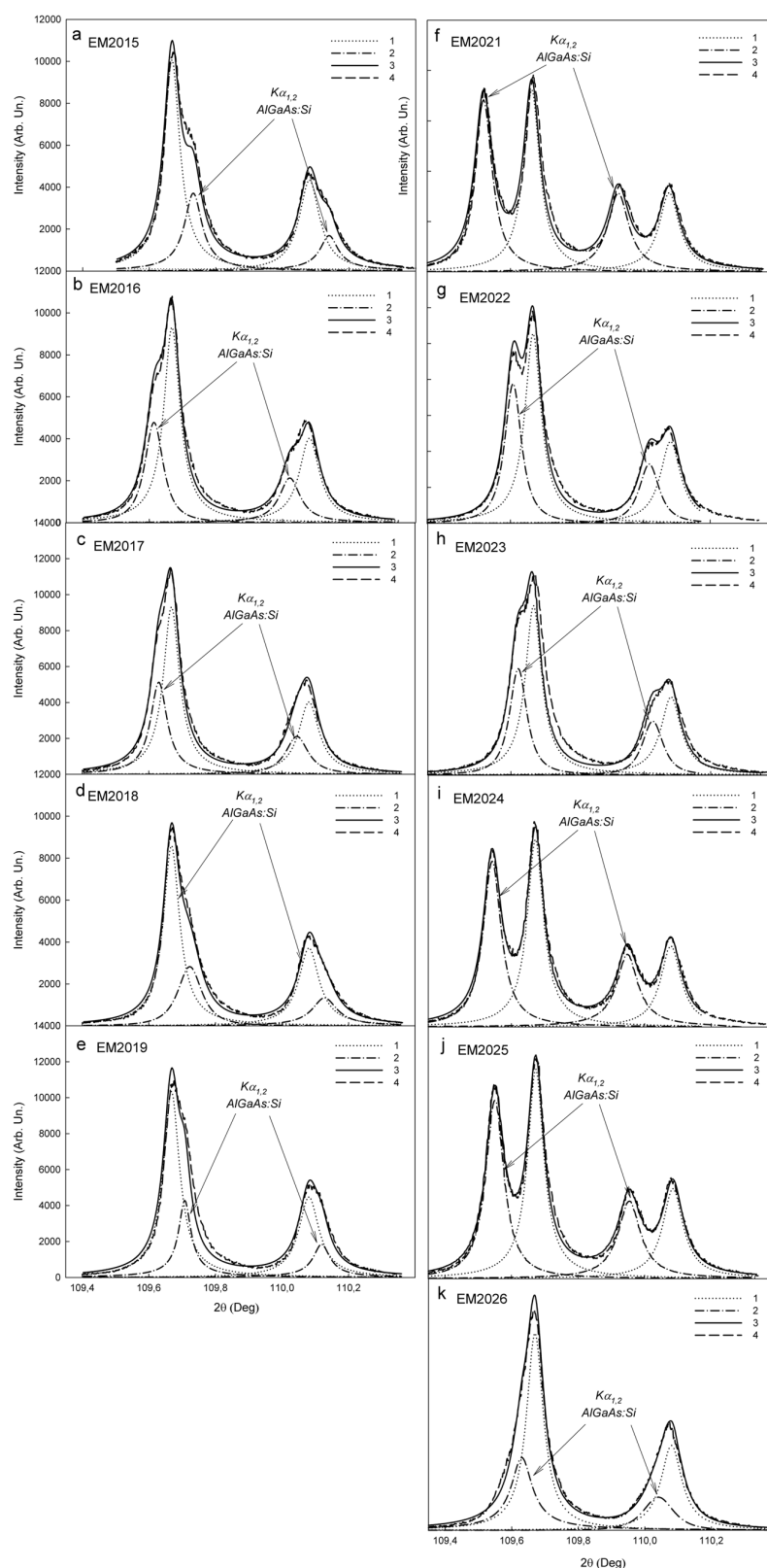


Рис. 2. Профили дифракционных линий (600) от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$. Гетероструктуры с $x \sim 0.25$: *a* — образец EM2015, *b* — образец EM2016, *c* — образец EM2017, *d* — образец EM2018, *e* — образец EM2019. Гетероструктуры с $x \sim 0.40$: *f* — образец EM2021, *g* — образец EM2022, *h* — образец EM2023, *i* — образец EM2024, *j* — образец EM2025, *k* — образец EM2026. Линии на рисунках: 1 — подложка GaAs(100); 2 — твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; 3 — модель; 4 — эксперимент

гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с содержанием алюминия в металлической подрешетке близким к 40% приведены на рис. 2*f–k*. Как и в случае с гомоэпитаксиальными гетероструктурами $\text{GaAs}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ дифракция от структур с эпитаксиальными твердыми растворами $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ также представляет собой наложение двух $K_{\alpha 1,2}$ -дублетов, поэтому разложение и моделирование каждого из них проводилось по вышеописанной процедуре.

Расчеты параметров кристаллической решетки эпитаксиальных пленок $\text{GaAs}:\text{Si}$ и твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ с учетом внутренних напряжений проводились на основании полученных в ходе эксперимента данных в соответствии с выражениями (1)–(2). Допущением при расчетах служит тот факт, что используемые для вычислений коэффициенты Пуассона $\nu_{\text{AlAs}:\text{Si}}$ и $\nu_{\text{GaAs}:\text{Si}}$ были приняты равными коэффициентам бинарных соединений AlAs и GaAs (ν_{AlAs} и ν_{GaAs} соответственно) и взяты из литературных данных: $\nu_{\text{AlAs}} = 0.255$ [6, 7], $\nu_{\text{GaAs}} = 0.312$ [8]. Параметры кристаллических решеток, рассчитанные с учетом внутренних напряжений, для всех исследованных образцов приведены в таблице 2.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Давно известно, что инфракрасная оптическая колебательная спектроскопия является удобным методом изучения тонких решеточных свойств и оценки структурного качества эпитаксиальных пленок, позволяя судить не только о молекулярном составе вещества, но и о внутренних напряжениях в его решетке, к которым данный метод является очень чувствительным [9]. Благодаря глубокой проникающей способности ИК-излучения, спектры отражения колебаний решетки позволяют получать сведения о реальном состоянии сложных гетероструктур на значительной толщине.

Эксперимент показывает, что в спектры отражения неупорядоченных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ различных составов ($0 < x < 1$) всегда присутствуют две основные колебательные моды, к которым относят моду Al–As (с ростом концентрации Al в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ интенсивность этой моды увеличивается) и моду Ga–As (изменяющую свою интенсивность противоположно по отношению к моде Al–As , т.е. в соответствии с содержанием Ga в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$). Спектры бинарных соединений GaAs и AlAs содержат одну колебательную моду Ga–As или Al–As соответственно.

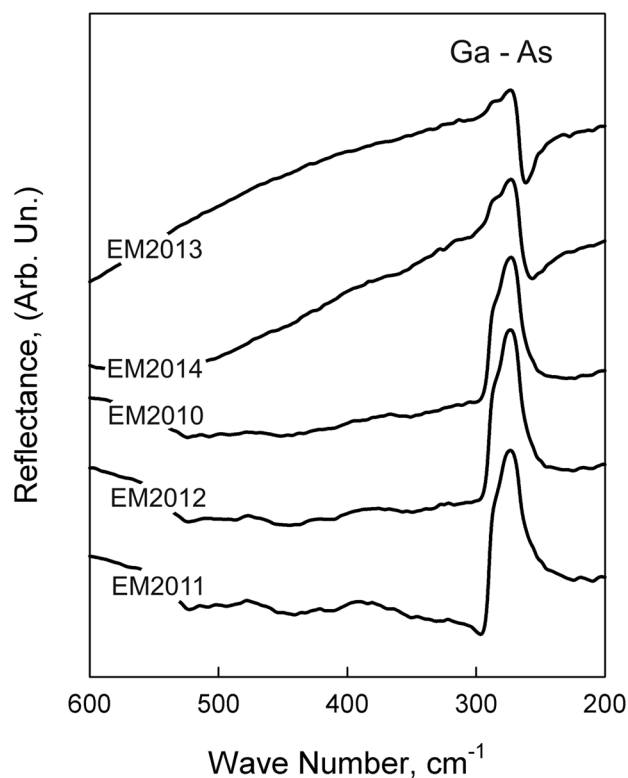


Рис. 3. ИК-спектры отражения от гомоэпитаксиальных гетероструктур $\text{GaAs}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$

На рис. 3 приведены ИК-спектры отражения от исследуемых гомоэпитаксиальных структур $\text{GaAs}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$. Как видно из эксперимента, в спектрах присутствует одна колебательная мода Ga–As , причем с ростом Холловской концентрации легирующего донора — Si до значений порядка 10^{18} см^{-3} в области спектра $300\text{—}500 \text{ см}^{-1}$ появляется особенность, характерная для возникновения колебаний электронной плотности (фонон — плазмонный резонанс).

На рисунках 4 и 5 представлены экспериментальные спектры отражения от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ для концентраций $x \sim 0.25$ и $x \sim 0.40$ соответственно, в каждом из которых присутствуют две основные фононные моды Al–As и Ga–As . Анализ спектров показывает, что моды основных колебаний образцов с близким содержанием Al в твердом растворе (25% или 40%) совпадают по частотам ТО фононов, при этом незначительно меняется форма основных фононных мод. Однако, в спектрах почти всех образцов гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ присутствуют дополнительные колебания. Так в структурах с содержанием алюминия в металлической подрешетке близким к 40% возникает допол-

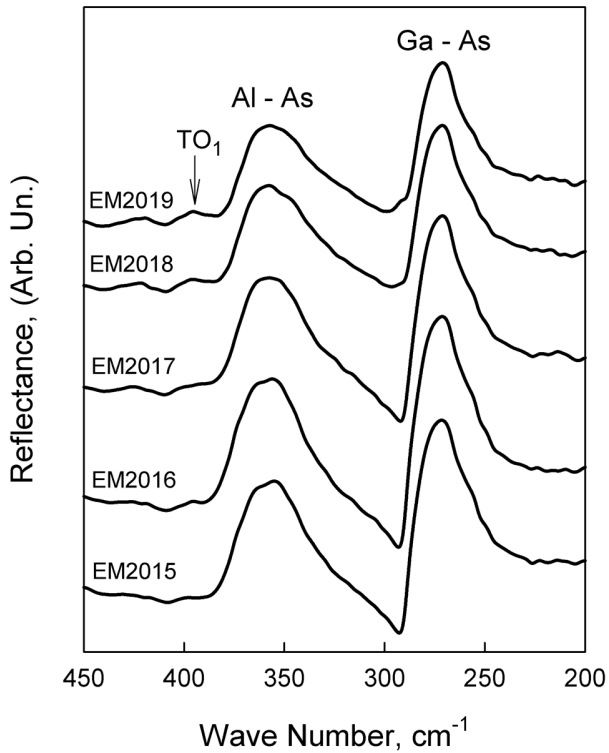


Рис. 4. ИК-спектры отражения от от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.25$

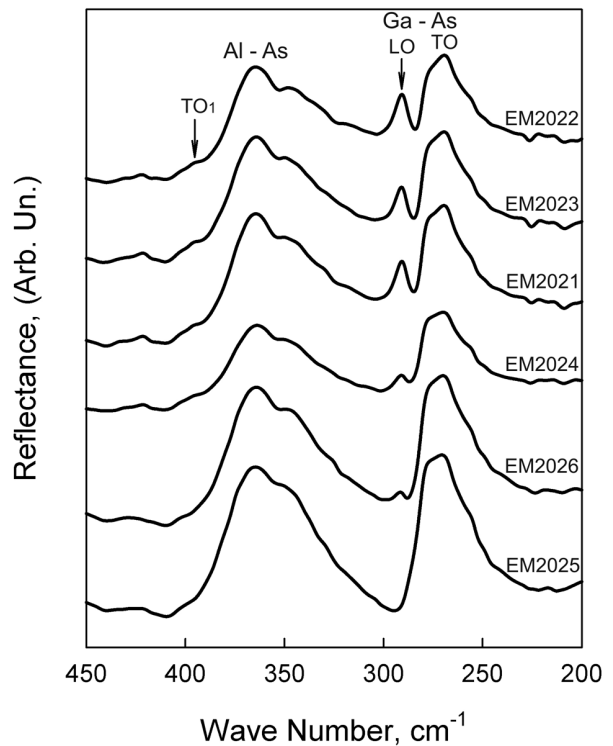


Рис. 5. ИК-спектры отражения от от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.40$

нительная колебательная мода с частотой $\omega \sim 291.0 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5), интенсивность которой возрастает с ростом концентрации атомов кремния n_{Si} в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ и достигает своего максимума в образце EM2022 с $n_{\text{Si}} \sim 1\%$. В ИК-спектрах отражения гетероструктур с концентрациями алюминия близкими к 25% также есть дополнительная фоновая мода с частотой $\sim 153 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 6). Интенсивность этой моды также возрастает с ростом концентрации донорной примеси в твердом растворе.

Кроме того, в спектрах отражения гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.25$ и $x \sim 0.40$ появляются слабоинтенсивные TO колебательные моды, локализованные около 390 см^{-1} , просматриваемые как особенности спектра в виде плечей (см. рис. 3—4).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Детальный анализ экспериментальных и расчетных результатов, полученных методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии на отражение, элементного анализа, Холловских измерений позволяет сделать заключения о микроскопических свойствах гомоэпитаксиальных структур

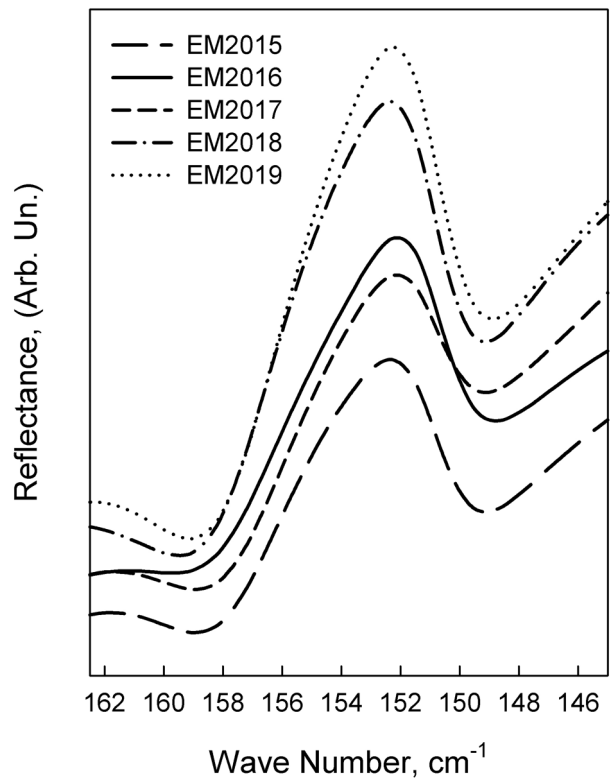


Рис. 6. Дополнительная фоновая мода в ИК-спектрах отражения от от эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.25$

$\text{GaAs}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ и гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с различным содержанием алюминия в твердом растворе и легирующего донора Si.

Во-первых, как следует из данных полученных методом рентгеноструктурного анализа, параметр кристаллической решетки как гомоэпитаксиальной пленки $\text{GaAs}:\text{Si}$ так и твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$ сильно зависит от концентрации введенной донорной примеси. Эксперимент показывает (см. рис. 1—2 и табл. 1—2), что подчас высокий уровень легирования эпитаксиальных пленок GaAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ кремнием не влияет на качество их кристаллической структуры, о чем свидетельствует тот факт, что дифракционные $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублеты от твердых растворов и гомоэпитаксиальных пленок GaAs имеют сравнимую полуширину и интенсивность с $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублетами от монокристаллической подложки $\text{GaAs}(100)$. К этому можно добавить, что, как уже было замечено, данные сканирующей электронной микроскопии показали, что у всех выращенных образцов практически атомно-гладкая поверхность. Таким образом, можно утверждать, что образцы МОС-гидридных эпитаксиальных гетероструктур изученных в работе имеют высокое структурное качество. Однако следует отметить, что при достаточно близких концентрациях кремния в эпитаксиальной пленке (0.1—0.9 ат.%) параметр решетки твердого раствора принимает значения в довольно широких пределах: от близкого к значению неупорядоченного твердого раствора ($a^v = 5.6552\text{\AA}$ для $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ и $a^v = 5.6564\text{\AA}$ для $\text{Al}_{0.40}\text{Ga}_{0.60}\text{As}$) и до значений близких к параметру GaAs (для твердых растворов с $x \sim 0.40$) или даже меньше этой величины (для твердых растворов с $x \sim 0.25$ и гомоэпитаксиальных структур).

Проанализировав технологические режимы и полученные экспериментальные и расчетные результаты, можно выявить явные зависимости между изученными параметрами МОС-гидридных эпитаксиальных гетероструктур. Прекрасно видно (табл. 1 и табл. 2), что чем ниже температура подложкодержателя и выше поток дисилана Si_2H_6 , тем выше концентрация атомов кремния в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. В тоже время аналогичную зависимость можно наблюдать и для Холловской концентрации носителей заряда: она тем больше, чем были выше в эксперименте температура подложкодержателя и поток дисилана.

Становится понятным, что управляемое введение точной концентрации легирующего донора может позволить согласовать по параметру решетки твердый раствор $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и монокристалли-

ческую подложку GaAs , тем самым, решив одну из главных задач, стоящих перед технологами — рост самосогласованных гетероструктур. Но при всем этом остается открытым вопрос, каким образом параметр кристаллической решетки у эпитаксиальной пленки может так сильно меняться при близких концентрациях донорной примеси?

Однозначно, что в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ атомы кремния могут замещать не только галлий, но и алюминий в металлической подрешетке. Понятно, что при одной и той же концентрации атомов алюминия и галлия в твердом растворе при замещении атома алюминия атомом донорной примеси параметр кристаллической решетки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ будет меняться в меньшую сторону сильнее, нежели при замещении галлия в виду существенной разницы атомных радиусов последних. Кроме того, при высоких концентрациях кремния примесь может повести себя и как амфотерная, замещая атомы мышьяка. Анализ полученных данных о концентрациях элементов в МОС-гидридных эпитаксиальных пленках указывает на разные возможности в поведении кремния при замещении им элементов твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

В решении этой задачи может помочь детальный анализ данных ИК-спектроскопии. Сопоставляя полученные экспериментальные результаты с информацией из литературных источников, мы можем сделать следующие выводы. Как следует из эксперимента, частоты ТО мод основных колебаний практически не изменяются как с увеличением концентрации кремния, так и с изменением параметра решетки для эпитаксиальных пленок с близким составом. Однако, при этом изменяется интенсивность и форма спектральных линий основных фононных мод, а также появляются дополнительные колебательные моды. Возникновение особенностей, характерных для возникновения плазменных колебаний ω_p в эпитаксиальной пленке (появление плазмонов) при легировании с образованием n -типа проводимости наблюдается лишь у гомоэпитаксиальных гетероструктур, да и то с Холловскими концентрациями носителей $\sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

Обнаруженные дополнительные моды колебаний в ИК-спектрах отражения гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ с $x \sim 0.25$ и $x \sim 0.40$, локализованные около 395 см^{-1} , указывают на факт разупорядочения эпитаксиальных слоев. Так, согласно литературным данным [3], проявившиеся колебательные моды с частотами близкими к 385 см^{-1} могут возникать вследствие того, что атомы кремния Si занимают места атомов металличе-

ской подрешетки (Si_{Ga} или Si_{Al}). Однако, в тоже время амфотерный характер примеси может проявиться в том, что кремний садится на позиции мышьяка Si_{As} в сфалеритной решетке, следствием чего будут возникающие в спектрах колебания с частотами $\sim 399 \text{ см}^{-1}$.

Как уже было отмечено в спектрах гетероструктур с твердыми растворами с $x \sim 0.40$ помимо основных колебаний появляется дополнительная колебательная мода с частотой $\omega \sim 291 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность этой фононной моды возрастает с увеличением концентрации кремния в твердом растворе. Появление этого колебания может быть следствием либо с возникновением колебаний атомов кремния с ближайшими соседями типа Si–As или Si–Ga, либо расщеплением соседней фононной моды Ga–As от твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$.

Простейший расчет частот колебаний ближайших соседей для алмазоподобной решетки можно выполнить на основе модели предложенной Харрисоном [10] и успешно апробированной в [11].

Определяя силовые константы C_0 и C_1 как:

$$\begin{aligned} C_0 &= (3a^3/16)(c_{11} + 2c_{12}) \\ C_1 &= (a^3/32)(c_{11} - c_{12}) \end{aligned} \quad (3)$$

где a — параметр кристаллической решетки, c_{11} и c_{12} — коэффициенты тензора напряжений для твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Таким образом, мы можем оценить частоту LO фонона возникающих колебаний как:

$$\omega_{LO}^2 = (8/3\mu d^2)(C_0 + 8C_1) \quad (4)$$

μ — приведенная масса колеблющихся атомов, d — расстояние между ними. Зависимости коэффициентов тензора напряжений в системе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от концентрации алюминия взяты из [12].

Расчеты в данном приближении показали, что оцененные таким образом частоты колебаний не совпадают с полученной нами в эксперименте частотой. Поэтому, вероятнее всего, обнаруженная в ИК-спектрах отражения эпитаксиальных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ фононная мода с частотой $\omega \sim 291 \text{ см}^{-1}$ и совпадающая по частоте с продольным LO оптическим фононом GaAs возникает вследствие расщепления TO и LO фононов моды Ga–As. Это может быть вызвано либо внутренними напряжениями кристаллической решетки или изменением стехиометрии твердого раствора.

Изменение стехиометрии может происходить в случае образования DX-центров в твердом растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}:\text{Si}$, сопровождающимся разрывом

связи донор-кристалл и смещением атома донора, изменением длин связей в кристаллической решетке, уменьшением ее параметра.

Зафиксированные в проведенных нами экспериментах вышеперечисленные изменения микроструктуры, происходящие в высоколегированных твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, не только ведут к перестройке электронной плотности и образованию глубоких уровней с последующей релаксацией кристаллической решетки твердого раствора, но и как главное следствие указывают на образование четверного раствора замещения типа $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Si}_{y+z}\text{As}_{1-z}$, выращенного на подложке GaAs(100).

Учитывая, что в среднем в 1 см^3 алмазоподобного полупроводника A_3B_3 содержится 10^{22} атомов, то легирование до уровня долей ат. % должно привести к тому, что концентрация свободных носителей должна быть на уровне $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Из-за образования глубоких уровней количество носителей падает на два порядка от предполагаемой при легировании величины. Таким образом, лишь один электрон из ста не связан с DX-центрами или амфотерным поведением Si. Поэтому вопрос об активации связанных носителей остается открытым и авторы работы предполагают продолжение исследований.

Автор благодарит заведующую кафедрой физики твердого тела и наноструктур проф. Домашевскую Э. П. за ценные советы при обсуждении результатов, а так же проф. Арсентьева из ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН за любезно предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант 09-02-97505-р_центр_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Isiak I. K. P., Milnes A. G. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 5224.*
2. *Sze S. M. Physics of Semiconductor Devices. // New York: John Wiley and Sons. 1981.*
3. *Talwar D. N. and Vandevyver M. // Phys. Rev., B. 1989. V. 40. P. 9779.*
4. *Ghadi D.J., Chang K.J. // Phys. Rev. 1989. V. 39. P. 10063—10074.*
5. *Domashevskaya E.P., Seredin P.V., Lukin A.N., et al. // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 8. № 4.*
6. *Zhou D., Usher B.F. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1461.*
7. *Wasilewski Z.R., Dion M.M., Lockwood D.J. J., et al. // Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 1683—94.*
8. *Fleischer S., Beling C. D., Fung S., Nieveen, et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. I.1.*

9. *Seredin P.V., Domashevskaya É.P., Lukin A.N., et al.* // Semiconductors. 2008. V. 42. I. 9. P. 1055—1061.

10. *Harrison W.A.* Electronic Structure and the Properties of Solids ~W. H. Freeman, San Francisco 1980.

11. *Wolverson D. and Bird D.M., et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 113203.

12. *Goldberg Yu.A.* in Handbook Series on Semiconductor Parameters, Ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur (World Sci., London, 1999), V. 2.

Середин Павел Владимирович — с.н.с. кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208363, e-mail: paul@phys.vsu.ru

Seredin Pavel V. — senior staff scientist, Solid state physic and nanostructures department of Voronezh State University; tel.: (4732) 208363, e-mail: paul@phys.vsu.ru