

## ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y:Mg$

© 2014 П. В. Середин<sup>1</sup>, А. С. Леньшин<sup>1</sup>, А. В. Глотов<sup>1</sup>, И. Н. Арсентьев<sup>2</sup>, Harald Leiste<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: paul@phys.vsu.ru

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

<sup>3</sup>Karlsruhe Nano Micro Facility H.-von-Helmholtz-Platz 176344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Поступила в редакцию 03.09.2013 г.

**Аннотация.** Методами высокоразрешающей рентгеновской дифракции нами были изучены структурные свойства МОС-гидридных твердых растворов  $(Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y):Mg$ . Было показано, что введение примеси магния в четырехкомпонентных твердый раствор приводит к образованию пятикомпонентных твердых растворов на основе системы  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y:Mg$  по сложному механизму, что ведет к возникновению композиционного беспорядка в эпитаксиальном слое.

**Ключевые слова:** эпитаксиальные гетероструктуры,  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ , акцепторная примесь, магний.

### ВВЕДЕНИЕ

Чтобы обеспечить высокую производительность оптоэлектронных устройств на основе многокомпонентных твердых растворов полупроводниковых соединений  $A_3B_5$ , необходимы не только хорошие представления о структурных, оптических и энергетических свойствах материалов, используемых для создания гетеропары [1—5], но и понимание процессов и законов легирования эпитаксиальных твердых растворов акцепторными и донорными примесями, которые вводятся в полупроводниковый слой с целью контролируемого управления типом проводимости, а также целым рядом электрооптических свойств [6—11].

В нашей предыдущей работе мы уже указывали на тот факт, что конкуренцию твердым растворам  $Al_xGa_{1-x}As$  может составить четверная система  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$  [12]. Было показано, что введение малых концентраций фосфора в слои  $Al_xGa_{1-x}As$  позволяет получить гетероструктуры с минимальными внутренними напряжениями кристаллических решеток, а также обеспечить лучший отвод тепла при высоких токах накачки и, как следствие, увеличить выходную мощность лазерного диода на основе четверного твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$

[13, 14]. Увеличение содержания фосфора в твердом растворе должно привести к замедлению процессов окисления на поверхности эпитаксиальной пленки и повышению энергии активации окисления [15].

Кроме того, хорошо известно, что основными легирующими примесями в  $A_3B_5$  являются углерод и кремний. Однако, не смотря на то, что в последние годы разработаны новые методы легирования [16], включающие точный контроль уровня легирования [17] и новые способы реактивации примесей [18, 19], а также высокую степень изученности поведения различных элементов в качестве примесей в широком диапазоне концентраций, перед исследователями стоит целый ряд неразрешенных проблем, порожденных их использованием. В частности остаются не изученными вопросы легирования и поведения примесей, используемых для создания акцепторной проводимости с высокими концентрациями акцептора (выше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) в многокомпонентных твердых растворах.

В последние годы в качестве акцепторной примеси для легирования полупроводников на основе  $A_3B_5$  все чаще используется магний, представляющий собой мелкий акцептор. В работах [13—15, 20], посвященных исследованиям росту  $Al_xGa_{1-x}As$

с примесью магния, было показано, что в эпитаксиальных слоях  $Al_xGa_{1-x}As$ , легированных магнием и выращенных с использованием молекулярно-лучевой или МОС-гидридной эпитаксии на GaAs (100) подложках, концентрация носителей в  $Al_xGa_{1-x}As$  слое снизилась с  $10^{17}$  до  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> в то время, когда температура подложки была увеличена.

Стремление исследователей получить эпитаксиальные слои с высокой Холловской концентрацией носителей заряда и максимальной подвижностью при этом, а также вырастить их изопериодичными монокристаллической подложке GaAs (100) с минимальными напряжениями согласования кристаллических решеток, является интересной и перспективной задачей. Поэтому целью нашей работы стало исследование структурных свойств многокомпонентных твердых растворов на основе  $Al_xGa_{1-x}As$ , легированного фосфором и магнием.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эпитаксиальные гетероструктуры на основе твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  с толщиной ~ 2 мкм были получены методом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs (100). Эпитаксия проводилась на установке МОС-гидридной эпитаксии Emcore GS 3/100 при пониженном давлении в реакторе 77 Торр и высокой скорости вращения подложкодержателя 1000 об/мин.

Технологические характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1. Соотношение As/P показывает, что данные слои представляют собой четверные твердые растворы  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$  с малым содержанием фосфора. Часть твердых растворов была легирована магнием. В таблице указаны значения потока газа-носителя (водорода)

через барботер с бисциклопентодиенилом магния ( $Mg(C_5H_5)_2$ ). Температура барботера составляла 18 °С, давление поддерживалось 0.5 атм. В качестве источника алюминия использовался триметилалюминия ( $Al(CH_3)_3$ ). Источниками элементов пятой группы являлись арсин ( $AsH_3$ , 100 %) и фосфин ( $PH_3$ , 100 %).

Структурное качество гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Seifert 3003 HR с четырехкружным гониометром и монохроматизированным излучением меди с длиной волны  $CuK\alpha_1=1.5405 \text{ \AA}$ .

Концентрации элементов в твердом растворе были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки к электронному микроскопу.

Концентрация носителей определялась с помощью эффекта Холла при комнатной температуре (см. табл. 1).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя методику рентгеновского микроанализа, мы смогли уточнить концентрации элементов, входящих в полученные эпитаксиальные пленки. Для анализа использовалось ускоряющее напряжение электронов 20 кВ и исследовались участки образца порядка 750x750 мкм. Эффективная глубина микроанализа составила порядка ~0.50 мкм.

Анализируя полученные результаты, мы можем говорить о том, что концентрации атомов в эпитаксиальной пленке отличаются от тех, что заданы на этапе роста. Состав твердого раствора задавался, исходя из соотношения концентраций элементов

**Таблица 1.** Состав и условия роста гетероструктур  $Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ : Mg.

номер	слой	$T_{\text{роста}}$	Поток ( $Mg(C_5H_5)_2$ ), см <sup>3</sup> /мин	Концентрация носителей, см <sup>-3</sup>	As/P,
EM2350	GaAs	800		$3.6 \times 10^{16}$	
EM2346	$Al_{0.30}Ga_{0.70}As$	800		$3.1 \times 10^{16}$	
EM2439	$Al_{0.25}Ga_{0.75}As$ : Mg	700	5	$1.7 \times 10^{15}$	
EM2448	$Al_{0.25}Ga_{0.75}As$ : Mg	700	25	$3.13 \times 10^{18}$	
EM2347	$Al_{0.30}Ga_{0.70}As$ : Mg	800	5	$3.34 \times 10^{17}$	
EM2344	$Al_{0.40}Ga_{0.60}As$ : P: Mg	700	25	$3.99 \times 10^{18}$	30
EM2345	$Al_{0.40}Ga_{0.60}As$ : P: Mg	700	100	$1.98 \times 10^{19}$	30

в газовой фазе на основе данных по составам и скоростям роста тройных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$ . Однако коэффициенты сегрегации элементов, входящих в состав твердого раствора, могут отличаться в зависимости от общего состава газовой фазы, что, соответственно, может привести к погрешности в определении состава эпитаксиальной пленки. Отметим, что в соответствии с полученными данными концентрации атомов фосфора в эпитаксиальных пленках достигают долей атомного процента ( $\sim 0.5$  ат.%), в то время как концентрации легирующей акцепторной примеси магния по нашим предположениям должны достигать сотых долей атомного процента, т. е. находиться на уровне  $10^{19}$  см $^{-3}$ .

### ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ

Применение высокоразрешающей трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии позволяет надежно определять параметры эпитаксиальных структур.

Основным приложением такой методики является возможность определения релаксации параметров кристаллической решетки эпитаксиальных слоев к параметру подложки в гетероструктурах. Оно основано на том, что интенсивность рассеяния от нерелаксированных полностью напряженных эпитаксиальных гетероструктур распределена в плоскости рассеяния в направлении, параллельном нормали к поверхности. В этом же направлении могут быть расположены дополнительные рефлексы — центры отражения от отдельных слоев, толщинные осцилляции, а также узлы, соответствующие дифракции от сверхрешеток. Релаксация отражается на картах распределения интенсивности вокруг узлов обратной решетки, соответствующих асимметричным брэгговским отражениям. Для полностью релаксированной структуры узлы — центры отражения отдельных слоев, должны лежать вдоль вектора дифракции. При частичной релаксации они занимают некоторое промежуточное положение.

Кроме того картирование обратного пространства позволяет видеть наличие дефектов и градиентов напряжений или состава в эпитаксиальном слое, за счет изменения распределения интенсивности дифрагированного излучения вокруг узла решетки.

Учитывая особенности метода, параметры кристаллической решетки компонент гетероструктуры в направлении роста  $a^{\perp}$  и в плоскости роста  $a^{\parallel}$  можно определить, исходя из данных, получен-

ных при анализе карт обратного  $q$ -пространства для симметричного (400) и асимметричного (511) рефлексов. Так,  $a^{\perp}$  может быть определен на основе информации от симметричного (400) отражения,

как  $b_{400}^{epilayer} = \left(\frac{h^2}{a^{\perp}}\right)^{1/2}$  или асимметричного рефлекса

$b_{500}^{epilayer} = \left(\frac{h^2}{a^{\perp}}\right)^{1/2}$ , в то время как  $a^{\parallel}$  задается следую-

щим соотношением, учитывая данные лишь асим-

метричного (511) отражения:  $b_{011}^{epilayer} = \left(\frac{(k^2 + l^2)}{a^{\perp}}\right)^{1/2}$ .

Здесь  $b$  — координаты узлов в обратном  $q$ -пространстве.

Постоянная решетки твердых растворов  $a^v$  с кубической симметрией с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое в соответствии с линейной теорией упругости может быть рассчитана как [12]:

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

где  $\nu$  — коэффициенты Пуассона для эпитаксиальных слоев.

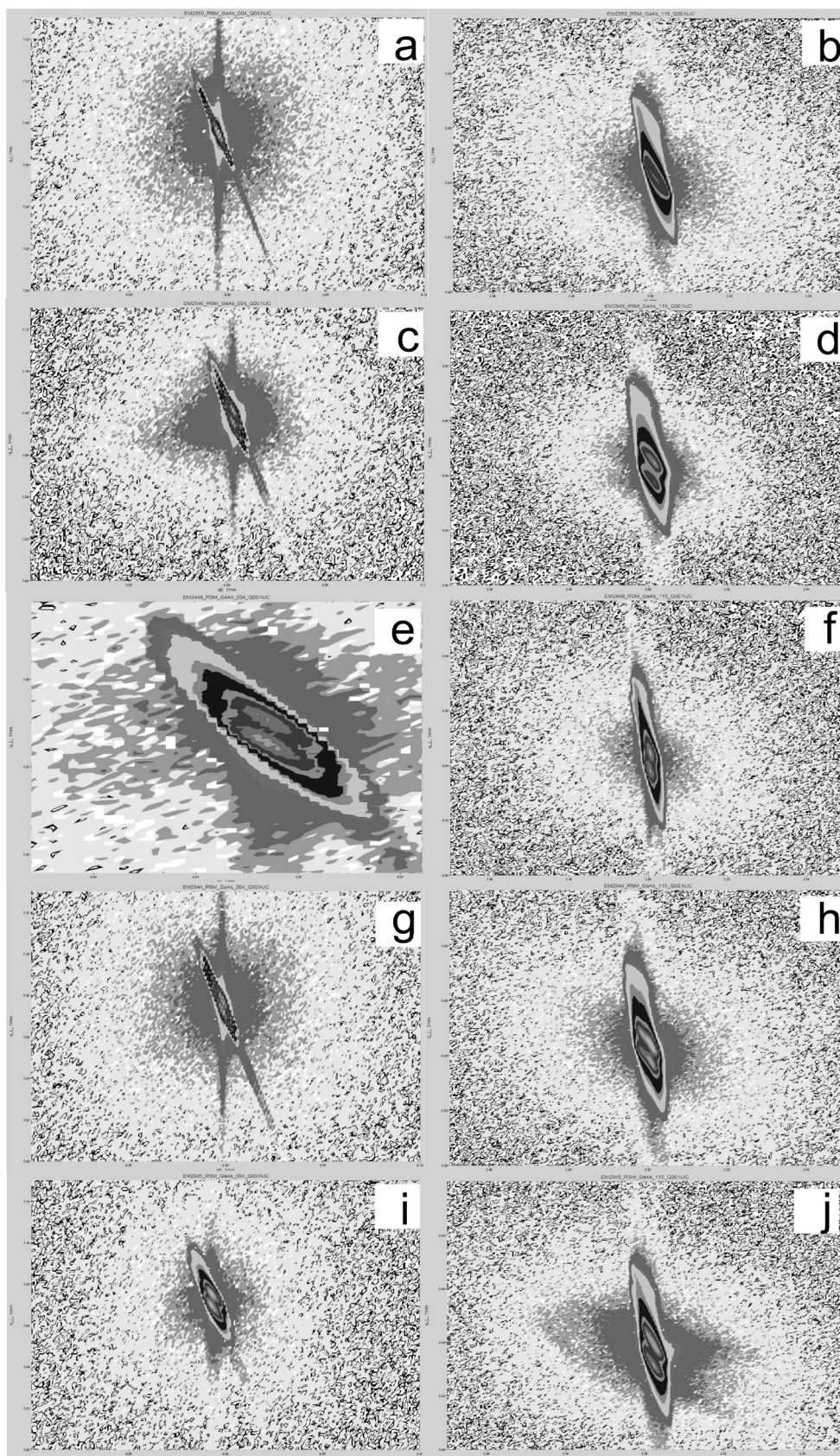
Ввиду того, что исследуемые нами образцы гетероструктур были выращены в области составов, изопериодических подложке GaAs (100), мы полагаем, что зависимости различных параметров для таких эпитаксиальных твердых растворов от концентрации атомов, входящих в их состав, будет линейной. Т.о. для расчетов будем использовать линейные интерполяции для Закона Вегарда, коэффициентов Пуассона и зависимости ширины запрещенной зоны от состава, аналогичную тем, что использовались в наших предыдущих работах [21—24].

На рис. 1 приведены карты распределения интенсивности дифрагированного излучения вокруг узла обратной решетки от плоскостей (400) (симметричный скан) и (511) (асимметричный скан) для нескольких типов исследованных образцов.

Отклонение линии интерференционных максимумов на карте узла (400) от направления  $q_x$  для всех образцов гетероструктур свидетельствует о росте на подложках, имевших изначально угловое рассогласование с направлением (100).

На рис. 1а приведено распределение интенсивности около узла (400) для гомоэпитаксиального образца EM2350, представляющего собой структуру, в которой на подложке GaAs (100) был вы-





**Рис. 1.** Карты обратного  $q$ -пространства, полученные вокруг узлов (400) (слева) и (511) (справа) гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}:\text{Mg}/\text{GaAs}$  (100): *a, b* — EM2350; *c, d* — EM2346; *e, f* — EM2448; *g, h* — EM2344; *i, j* — EM2345

**Таблица 2.** Результаты высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и рентгеновского микроанализа

Образец	Состав эпитаксиального слоя	Параметр решетки $a^v$ , Å	Концентрация атомов в эпитаксиальном слое, $x, y$
EM2350	GaAs	5.6532	
EM2346	$Al_{0,30}Ga_{0,70}As$	5.6553	$x=0.27$
EM2439	$Al_{0,25}Ga_{0,75}As: Mg$	5.6548	$x=0.26$
EM2448	$Al_{0,25}Ga_{0,75}As: Mg$	5.6550	$x=0.26$
EM2347	$Al_{0,30}Ga_{0,70}As: Mg$	5.6557	$x=0.30$
EM2344	$Al_{0,40}Ga_{0,60}As: P: Mg$	5.6554	$x=0.34 y=0.004$
EM2345	$Al_{0,40}Ga_{0,60}As: P: Mg$	5.6557	$x=0.35 y=0.006$

ращен буферный слой GaAs. Из формы узла хорошо видно, что эпитаксиальная пленка в направлении роста растет полностью согласованной с параметром решетки подложки. Однако следует отметить, что присутствующее на карте асимметричного скана для гомоэпитаксиального образца EM2350 уширение узла (511) (см. рис. 1b) показывает наличие дефектных областей в плоскости роста, связанных с качеством поверхности используемой подложки.

Что касается роста эпитаксиальных твердых растворов, то как следует из экспериментальных данных, все пленки растут когерентными подложке, т. е. находятся в напряженном состоянии, но и при этом не испытывают композиционного расщепления.

Следует отметить, что введение в твердый раствор  $Al_xGa_{1-x}As$  небольшой примеси магния, как это происходит в случае образца EM2448, не только отражается на возникновении градиента дефектных областей в направлении роста по сравнению с нелегированным твердым раствором в образце EM2346, что хорошо видно из сравнения данных, приведенных на рис. 1c и 1e, но и приводит к возникновению областей с еще большей разориентацией слоя относительно направления роста, задаваемого подложкой GaAs, уже имеющей разориентацию относительно направления (100).

Введение в твердый раствор  $Al_xGa_{1-x}As: Mg$  атомов фосфора (образец EM2344) с образованием четверного твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y: Mg$  при концентрации магния, аналогичной образцу EM2448, улучшает структурное качество эпитаксиальной пленки, что хорошо видно на картах обратного пространства (рис. 1g—1i). Од-

нако увеличение потока легирующей акцепторной примеси с 25 до 100 см<sup>3</sup>/мин приводит к образованию градиента дефектных областей в эпитаксиальном слое.

В табл. 2 приведены параметры кристаллической решетки с учетом упругих напряжений, определенные для эпитаксиальных твердых растворов на основе экспериментальных данных из карт рассеяния интенсивности в обратном пространстве данных микроанализа и соотношения (1).

Предполагая выполнение закона Вегарда для твердых растворов ( $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ ): Mg, полученных изопериодичными GaAs, анализируя выражение (1) и основываясь на расчете параметров кристаллической решетки и данных микроанализа, мы рассчитали уточненные концентрации элементов, входящих в состав твердых растворов (см. табл. 2).

## ВЫВОДЫ

Подбор параметров роста, а также моделирование физико-технологических процессов эпитаксиальной технологии на основе экспериментальных данных рентгеновской дифракции и рентгеновского микроанализа позволяют сделать следующие заключения о структурных свойствах высоколегированных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y: Mg$ .

– Во-первых, можно утверждать, что высокие потоки магния приводят к образованию пятикомпонентных твердых растворов на основе системы  $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y: Mg$  по сложному механизму. И хотя концентрации внедренного акцептора находятся предположительно на уровне сотых долей атомного процента, они обеспечивают высокий уровень носителей заряда.



– Внедрение большего количества магния в пленку ведет к возникновению композиционного беспорядка и разориентированных областей в эпитаксиальном слое, что хорошо заметно из данных рентгеновской дифракции и должно отразиться как на оптических, так и на энергетических свойствах полученного материала.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ВУЗам, при поддержке грантов Российской фонда фундаментальных исследований № 12-02-33040, № 12-02-31003, № 13-02-90700 мол\_рф\_нр.*

*This work was partially supported by Notre Dame University Integrated Imaging Facility.*

*We acknowledge the Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF, [www.kit.edu/knmf](http://www.kit.edu/knmf)) of the Forschungszentrum Karlsruhe for provision of access to instruments at their laboratories.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alferov Zh. I.* // Semiconductors 1998. V. 32. № 1. P. 1—14.
2. *Timo G., Flores C., Campesato R.* // Cryst. Res. Technol. 2005. V. 40. № 10—11. P. 1043—1047.
3. *Domashevskaya E. P., Kashkarov V. M., Seredin P. V. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2008. V. 147. № 2—3. P. 144—147.
4. *Середин П. В.* // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 3. С. 46—52.
5. *Seredin P. V., Domashevskaya É. P., Lukin A. N. et al.* // Semiconductors. 2008. V. 42. № 9. P. 1055—1061.
6. *Zhang D. H., Radhakrishnan K. and Yoon S. F.* // J. Crystal Growth. 1995. V. 148. № 1—2. P. 35—40.
7. *Zheng H. Q., Radhakrishnan K., Wang H. et al.* // J. Crystal Growth. 1999. V. 197. № 4. P. 762—768.
8. *Середин П. В., Терновская В. Е., Глотов А. В. и др.* // ФТТ. 2013. Т. 55. № 10. С. 2046—2049.
9. *Ilegems M.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 1278.
10. *Min Su Kim, Do Yeob Kim, Tae Hoon Kim et al.* // Journal of the Korean Physical Society. 2009. V. 54. № 2. P. 673—677.
11. *Uchida K.* // J. Cryst. Growth. 2003. V. 248. P. 124—129.
12. *Seredin P. V., Glotov A. V., Lenshin A. S. et al.* // Semiconductors. 2014. V. 48. № 1. P. 21—29.
13. *Mimila-Arroyo J., Brand S. W.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 1164.
14. *Monier C.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2103.
15. *Xu J., Towe E., Yuan Q. and Hull R.* // J. Crystal Growth. 1999. V. 196. № 1. P. 26—32.
16. *Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Dolgopola É. A. et al.* // Semiconductors. 2005. V. 39. № 3. P. 336—342.
17. *Domashevskaya E. P., Gordienko N. N., Rummyantseva N. A. et al.* // Semiconductors. 2008. V. 42. № 9. P. 1069—1075.
18. *Seredin P. V., Glotov A. V., Ternovaya V. E. et al.* // Semiconductors. 2011. V. 45. № 4. P. 481—492.
19. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et al.* // Semiconductors. 2012. V. 46. № 6. P. 719—729.
20. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et al.* // Physica B: Condensed Matter. 2010. V. 405. № 12. P. 2694—2696.
21. *Seredin P., Glotov A., Domashevskaya E. P. et al.* // NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. 2010. P. 225—236.
22. *Середин П. В., Домашевская Э. П., Терновская В. Е. и др.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 10. С. 2054—2057.
23. *Jusserand B. and Sapriel J.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 7194.
24. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 267. P. 181—184.
25. *Seredin P. V., Glotov A. V., Domashevskaya E. P. et al.* // Physica B: Condensed Matter. 2010. V. 405. I. 22. P. 4607—4614.
26. *Seredin P. V., Glotov A. V., Ternovaya V.E et al.* // Semiconductors. 2011. V. 45. I.11. P. 1433—1440.

*Середин Павел Владимирович* — д. ф.-м. н., с. н. с. кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; e-mail: paul@phys.vsu.ru

*Леншин Александр Сергеевич* — к. ф.-м. н., с. н. с. кафедры ФТТ и НС, Воронежский государственный университет; e-mail: lenshin@phys.vsu.ru

*Глотов Антон Валерьевич* — к. ф.-м. н., ООО «Си-менс»; e-mail: antglotov@gmail.com

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

*Seredin Pavel V.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Chair, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

*Lenshin Aleksandr S.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Chair, Voronezh State University; paul@phys.vsu.ru

*Glotov Anton V.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Siemens GmbH; e-mail: antglotov@gmail.com

*Arsentyev Ivan N.* — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru

*Tatiana Prutskij* — доктор наук, Университет Пуэбла, Мексика; e-mail: prutskiy@yahoo.com

*Tatiana Prutskij* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Mexico; e-mail: prutskiy@yahoo.com

*Harald Leiste* — доктор наук, Центр нано- и микро-технологий Технологического университета, г. Карлсруэ, Германия

*Harald Leiste* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Karlsruhe Nano Micro Facility H.-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany