

СТРУКТУРА МОС-ГИДРИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$

© 2012 П. В. Середин¹, А. В. Глотов¹, Э. П. Домашевская¹, И. Н. Арсентьев²

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

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

Поступила в редакцию: 28.08.2011 г.

Аннотация. В работе исследовались МОС-гидридные эпитаксиальные гетероструктуры на основе пятикомпонентных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$, выращенные в области составов изопериодических GaAs. Методом рентгеновской дифракции показано, что в пятикомпонентном твердом растворе может возникать структурная неоднородность. На основании расчетов параметров кристаллической решетки с учетом внутренних напряжений можно предположить, что неоднородность является фазой на основе твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$.

Ключевые слова: твердые растворы, наноразмерные неоднородности, $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие эпитаксиальных методов роста, а в частности метода МОС-гидридной эпитаксии, позволяет создавать уникальные полупроводниковые гетероструктуры на основе твердых растворов A^3B^5 . Комбинации бинарных полупроводниковых анионных соединений, таких как GaAs, AlAs, InAs, GaP, InP, AlP позволяют получить гетеропереходы, чьи электрофизические свойства легко управляемы за счет изменений композиционного состава твердого раствора [1].

Но если прогресс в технологии эпитаксиального роста гетероструктур на основе трех и даже четырехкомпонентных, к примеру, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, твердых растворов уже достаточно велик и в литературе приводится большое количество статей, посвященных уникальным и интересным свойствам этих материалов, то исследования гетероструктур на основе пятикомпонентных твердых растворов — являются крайне редкими. В то же время, пятикомпонентная система обладает дополнительной степенью свободы относительно четырехкомпонентных и трехкомпонентных структур благодаря введению дополнительного компонента. Это, в свою очередь, позволяет получать структуры с более корректными характеристиками. Появляется возможность не только варьировать ширину запрещенной зоны, находясь в области прямозонных составов, но и в достаточно широких пределах составов согласовывать слои по периоду решетки и коэффициенту температурного расширения [2].

Однако наличие пятого компонента в твердом растворе влечет за собой большие сложности, связанные как с изготовлением, так и с моделированием свойств таких гетероструктур, что в свою очередь находит свое отражение в понимании взаимосвязей между технологией роста и структурными, оптическими и морфологическими свойствами гетероструктур на основе многокомпонентных твердых растворов. К тому же, одним из недостатков таких материалов является образование структурных неоднородностей при росте тонких полупроводниковых пленок.

Возникновение в эпитаксиальных слоях квантово-размерных неоднородностей может быть приписано нескольким механизмам: неоднородному объединению атомов во время роста твердого раствора при его спинодальном распаде [7—9], атомной диффузии на поверхности во время роста, вызванной неоднородностью деформации в результате релаксации напряжений с последующим возникновением шероховатости поверхности, а также послеростовой взаимной атомной диффузии. С другой стороны возникновение спонтанного упорядочения в сплавах твердых растворов может возникнуть и за счет вариаций электронных свойств в гетеропереходах во время роста эпитаксиальной пленки.

Полупроводниковые эпитаксиальные гетероструктуры, содержащие квантово-размерные неоднородности, представляют достаточно сложные объекты для исследований. Их структура и свой-

ства находятся в сильной зависимости от технологии получения. Поэтому целью нашей работы стало исследование структуры и морфологии поверхности, а также оптических свойств в ИК-диапазоне МОСVD гетероструктур на основе твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ изопериодических с GaAs.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пятикомпонентные твердые растворы $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ выращивались на установке МОС-гидридной эпитаксии EMCORE GS 3/100 в вертикальном реакторе с высокой скоростью вращения подложкодержателя на подложках GaAs(100). Температура эпитаксии составляла 750 °С, давление в реакторе — 77 Торр, скорость вращения — 1000 об/мин. Толщина эпитаксиального слоя твердого раствора ~1 мкм. Поскольку для данной системы пятикомпонентных твердых растворов не определена энергетическая диаграмма и область несмешиваемости, для исследований выбирались составы твердого раствора вблизи тройного твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$. Ожидалось, что введение в слой $Al_xGa_{1-x}As$ небольших добавок In и P позволит отодвинуть область перехода к непрямозонным составам в сторону больших составов с тем, чтобы достичь улучшения оптических свойств широкозонных материалов, но при этом избежать сложностей с гетеропереходами, которые проявляются в случае использования твердых растворов $(AlGa)_{0.51}In_{0.49}P$ [9]. Состав твердого раствора задавался, исходя из соотношения концентраций элементов в газовой фазе на основе данных по составам и скоростям роста тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Ga_{0.51}In_{0.49}P$. Однако коэффициенты сегрегации элементов могут отличаться в зависимости от общего состава газовой фазы, что, соответственно, приводит к погрешности в определении состава твердого раствора. Заданные технологами составы для твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ отображены в табл. 1.

Структурное качество гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов проводили с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН 4-07 на $Co_{K\alpha 1,2}$ излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки к электронному микроскопу JEOL мы уточнили задаваемые технологами

Таблица 1. Технологический состав пятикомпонентных твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$

Номер образца	Расчетный состав твердого раствора
EM 2160	$Al_{0.38}Ga_{0.57}In_{0.05}As_{0.90}P_{0.10}$
EM 2170	$Al_{0.392}Ga_{0.588}In_{0.02}As_{0.90}P_{0.10}$
EM 2175	$Al_{0.388}Ga_{0.582}In_{0.03}As_{0.90}P_{0.10}$
EM 2176	$Al_{0.243}Ga_{0.727}In_{0.03}As_{0.90}P_{0.10}$

на этапе роста концентрации элементов входящих в состав пятикомпонентных твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$. Стоит отметить, что глубина микроанализа значительно больше толщины эпитаксиальной пленки (~1 мкм), за счет чего в данные о концентрациях может закладываться небольшая ошибка, так как твердый раствор и монокристаллическая подложка содержат атомы галлия и мышьяка. Однако эту ошибку можно исключить для серии однотипных образцов с небольшими изменениями в задаваемых концентрациях. Полагая, что изменения расчетных концентраций того или иного элемента в твердом растворе аналогично скажутся и на данных микроанализа, мы можем определить вклад атомов подложки в данные микроанализа. Уточненные в соответствии с таким допущением данные рентгеновского микроанализа приведены в табл. 2.

Изучение структурного качества исследуемых в работе образцов гетероструктур, мы проводили по профилям дифракционных линий (600) в интервале углов 141—143°. Точность определения межплоскостных расстояний и параметров решетки составляла ~0.0001 Å.

На рис. 1а—d сплошной линией приведены экспериментальные профили рентгеновской дифракции от эпитаксиальных гетероструктур $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}/GaAs(100)$. Как видно из рисунка, общий профиль (600) дифракции образован наложением двух $K_{\alpha 1,2}$ -дублетов. Первый, получаемый от монокристаллической подложки GaAs(100), и второй от твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$. Однако если для образца EM2160 дифракция от эпитаксиальной пленки смещена в сторону меньших углов, что свидетельствует о большем, чем у GaAs параметре решетки, то у остальных образцов (EM2170, EM2175, EM2176) $K_{\alpha 1,2}$ -дублет от твердого раствора сдвинут относительно дублета под-

Таблица 2. Данные рентгеновского микроанализа и рентгеноструктурного анализа твердых растворов (ТР) $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$

Образец	Состав ТР (микроанализ), ат. %	Параметр решетки ТР в соответствии с законом Вегарда, Å	Параметр решетки ТР по данным XRD, Å	Коэфф. деформаци., ϵ_r
EM2160	$x=0.354$	5.6626	5.6617	0,0015
	$y=0.592$			
	$z=0.928$			
EM2170	$x=0.368$	5.6408	5.6408	-0,0022
	$y=0.612$			
	$z=0.890$			
EM2175	$x=0.360$	5.6525	5.6443	-0,0016
	$y=0.598$			
	$z=0.903$			
EM2176	$x=0.234$	5.6501	5.6463	-0,0012
	$y=0.734$			
	$z=0.914$			

ложки в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра кристаллической решетки по отношению к параметру GaAs.

Разделение дублетов и моделирование профилей дифракции проводили по отлаженной методике [8] с помощью программного пакета SigmaPlot 10, позволившего, используя различные аналитические функции, минимизировать погрешности. Результаты разложения приведены на рис. 1а–д. По результатам разложения были определены углы брегговской дифракции и межплоскостные расстояния для компонент гетероструктур (см. табл. 2).

Постоянная решетки твердых растворов a^v , с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое в соответствии с линейной теорией упругости, может быть рассчитана как [8]:

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

где v — коэффициенты Пуассона для эпитаксиальных слоев, a^\perp и a^\parallel — перпендикулярная и параллельная составляющие параметра решетки. Учитывая, что при росте изопериодических GaAs пяттерных твердых растворов достигается хорошее согласование параметров кристаллической решетки,

то параллельная составляющая параметра решетки твердого раствора a^\parallel в (1) может быть заменена параметром решетки GaAs.

Таким образом, выражения для параметра решетки эпитаксиальных слоев $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ может быть записано в следующем виде:

$$a_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}^\parallel = a_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}^\perp \times \frac{1 - v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}}{1 + v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}} + a_{GaAs}^{1/2} \frac{2v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}}{1 + v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}}} \quad (2)$$

Считается, что изменение постоянной решетки в зависимости от содержания атомов в твердых растворах на основе A^3B^5 подчиняется закону Вегарда [10]. Литературные данные дают неоднозначные сведения о характере закона (линейном или нелинейном) для полупроводниковых твердых растворов на основе различных систем бинарных соединений A^3B^5 . Понятно, что различного рода нелинейности могут быть вызваны особенностями роста и целенаправленным внедрением в твердые растворы различного рода дефектов (примеси, образование вакансий и т.д.). Поэтому, к примеру, для определения состава четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ вводят зависимость состава от ши-

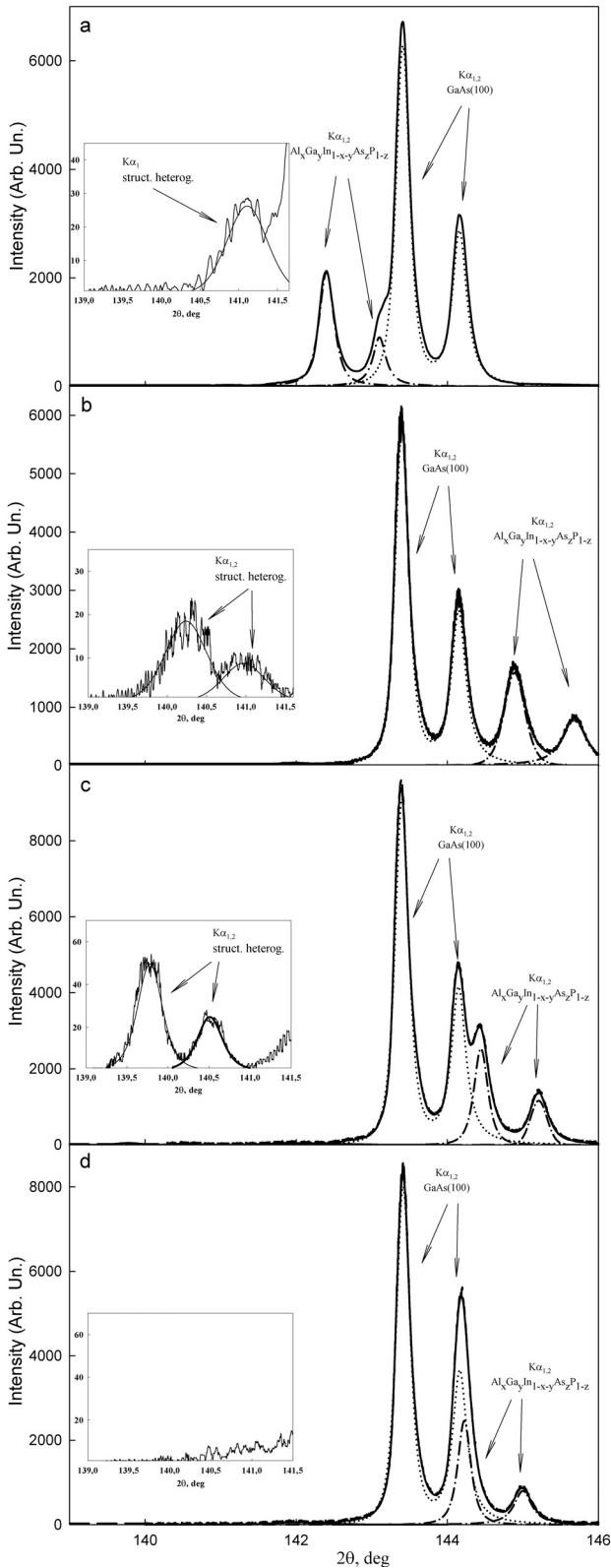


Рис. 1. Профили рентгеновской (600) дифракции от образцов гетероструктур: *a* — EM2160, *b* — EM2170, *c* — EM2175, *d* — EM2176. На вкладках приведена дополнительная (600) дифракция от пятикомпонентного твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$

рины запрещенной зоны, которая очень близка к линейной, но может и существенно отличаться от нее [11], проявляя экстремум или излом при определенном соотношении между компонентами и, тем самым, внося нелинейность в закон Вегарда. Однако в виду того, что исследуемые нами образцы гетероструктур получены в области составов изоупериодических GaAs и с целью упрощения расчетов мы будем полагать, что зависимость различных параметров для пятикомпонентных твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ будет линейной.

Для пятикомпонентного твердого раствора $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ закон Вегарда имеет следующий вид:

$$a_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}} = 5.8687 - 0.4387x - 0.4182y + 0.1896z + 0.0414xz + 0.01315yz \quad (3)$$

Для записи закона Вегарда (3) были использованы значения параметров решетки бинарных соединений, приведенные в [12]: $a_{AlP} = 5.4635 \text{ \AA}$, $a_{AlAs} = 5.6614 \text{ \AA}$, $a_{GaP} = 5.4508 \text{ \AA}$, $a_{GaAs} = 5.65325 \text{ \AA}$, $a_{InP} = 5.8687 \text{ \AA}$, $a_{InAs} = 6.0583 \text{ \AA}$.

Зависимость коэффициентов Пуассона от концентрации атомов в твердом растворе задается следующим соотношением:

$$v_{Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}} = 0.359 - 0.059x - 0.053y - 0.007z + 0.031xz + 0.013yz \quad (4)$$

Значения коэффициентов Пуассона для бинарных соединений были взяты из [12] и составили: $v_{AlP} = 0.300$, $v_{AlAs} = 0.324$, $v_{GaP} = 0.306$, $v_{GaAs} = 0.312$, $v_{InP} = 0.359$, $v_{InAs} = 0.352$.

Использование соотношений (2) и (4), а также результатов разложения профилей (600) дифракции (см. табл. 2) может позволить нам определить параметры кристаллической решетки пятикомпонентных твердых растворов $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ с учетом внутренних напряжений.

В случае эпитаксиального роста кристалла кубической сингонии и ориентацией (100) коэффициент деформации эпитаксиального твердого раствора из-за рассогласования параметров пленки и подложки может быть определен следующим образом [13]:

$$\varepsilon_r = \frac{a^v - a_{sub}}{a_{sub}}, \quad (5)$$

где a^v — параметр решетки с учетом внутренних напряжений, a_{sub} — параметр решетки монокристаллической подложки. Рассчитанные в соответствии с (5) коэффициенты деформации приведены в табл. 2.

Проводя более детальное изучение дифракции от пятикомпонентных твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ нами было замечено, что у трех гетероструктур рядом с основной высокоинтенсивной (600) дифракцией (см. рис. 1а—d) присутствует дополнительный $K\alpha_{1,2}$ -дублет, приведенный на вставках к рис. 1а—d. Интенсивность дополнительной дифракции на 3 порядка ниже, чем дифракция от твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$. Кроме того, дополнительная дифракция смещена в сторону меньших брегговских углов, что свидетельствует о большем по отношению к основной дифракции параметре решетки. Параметры кристаллической решетки дополнительной фазы в направлении эпитаксиального роста приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры решетки в направлении роста a_{\perp} наноразмерных неоднородностей на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$

Образец	Параметр решетки a_{\perp} , Å
EM2160	5.6919
EM2170	5.7069
EM2175	5.7149
EM2176	—

Так же стоит отметить, что для гетероструктуры EM2160 с твердым раствором, имеющим параметр решетки больший, чем у подложки GaAs, смещение дополнительного $K\alpha_{1,2}$ -дублета в сторону меньших углов не такое сильное, как для гетероструктур EM2170 и EM2175 с твердым раствором, имеющим параметр решетки меньший, чем у GaAs.

В соответствии с (1) и (2) такая разница в угловом смещении дифракции может быть объяснима различием во внутренних напряжениях кристаллической решетки твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ и новой фазы, от которой появляется дополнительный $K\alpha_{1,2}$ -дублет. Т.е. чем больше рассогласование решеток у твердого раствора, который является основой для роста новой фазы, и самим соединением, тем сильнее сдвигается $K\alpha_{1,2}$ -дублет в сторону меньших углов.

Расчет показывает, что новая фаза не может быть материалом на основе твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ без примеси атомов индия, поскольку

исходя из данных рентгеноструктурного анализа, точно известно, что даже с учетом внутренних напряжений параметр решетки соединения на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ будет меньше, чем рассчитанный для неизвестной фазы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, как показали наши исследования, выполненные методами рентгеновской дифракции, полученные пятикомпонентные твердые растворы имеют хорошее структурное качество и малые внутренние напряжения, вызываемые рассогласованием решеток, что хорошо прослеживается по форме дифракционных рефлексов. Более детальный анализ результатов рентгеноструктурного анализа показал, что часть твердых растворов не являются однофазными. В них наряду с основной фазой $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$ в твердом растворе присутствует дополнительная фаза с параметром решетки большим, чем у основного твердого раствора.

Расчет параметров кристаллической решетки с учетом внутренних напряжений позволяет предположить, что неоднородность появляющаяся в матрице пятикомпонентного твердого раствора является фазой на основе твердого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{As}_z\text{P}_{1-z}$.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-736.2011.2 и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Проекты 2010-1.3.2-121-018-016 и 2010-1.3.1-121-018-030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stroppa A., Peressi M.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 205303.
2. *Кузнецов В. В., Лукин Л. С., Ратушный В. И.* Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Ростов н/Д: Изд.-во СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
3. High performance materials and processing technology for uncooled 1.3 μm laser diodes. Roberta Campi Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, (KTH), Stockholm
4. 3-D Projection full color multimedia display WIPO. Patent Application WO/2007/127269.
5. Systems and Methods for CMOS-Compatible Silicon Nano-Wire Sensors with Biochemical and Cellular Interface. US Patent Application 20100297608.
6. *Glas F., Treacy M. M. J., Quillec M., et al.* // J. Physique C5. 1982. V. 43. P. 11—16.
7. *Домашевская Э. П., Гордиенко Н. Н., Румянцева Н. А. и др.* // ФТП. 2008. Т. 42. Вып. 9. С. 1086—1093.

8. *Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Lukin A. N., et al.* // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 38. № 4. P. 828—832.
9. *Домашевская Э. П., Середин П. В., Битюцкая Л. А. и др.* // Поверхность: Рентгеновские и синхротронные спектры. 2008. № 2. С. 62—65.
10. *Герман М. А.* Полупроводниковые сверхрешетки. Пер. с англ. Всесоюзный центр переводов. 1987. 291 с.
11. *Alperovich V. L., Bolkhovityanov Yu. B., Chikichev S. I., et al.* // Semiconductors. 2001. V. 35. № 9. P. 1054—1062.
12. *Adachi S.* Physical properties of III-V semiconductor compounds. Wiley, 1992.
13. *John E. Ayers.* Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth, and characterization. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
14. *Vavilova L. S., Kapitonov V. A., Murashova A. V., Pikhtin N. A., Tarasov I. S., Ipatova I. P., Shchukin V. A., Bert N. A., Sitnikova A. A.* Spontaneously assembling periodic composition-modulated InGaAsP structures, Semiconductors, 33, 9, 1010—1012, (1999).
15. *Mukai S.* Photoluminescent and electrical properties of InGaPAs mixed crystals liquid-phase-epitaxially grown on (100) GaAs. J.Appl.Phys., 54, 5, 2635, (1983).
16. *Lamberti C.* Surface Science Reports, 53, (2004).
17. Vegard's law and superstructural phases in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ (100) epitaxial heterostructures / *E. P. Domashevskaya, P. V. Seredin, E. A. Dolgoplova, I. E. Zanin, I. N. Arsent'ev, D. A. Vinokurov, A. L. Stankevich and I. S.* Semiconductors, 39, 3, 336—342, (2005).
18. *Середин П. В.* Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 3. С. 46—52.

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 (physical and mathematical science), senior staff scientist, solid state physic and nanostructures department, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

Глотов Антон Валерьевич — аспирант кафедры ФТТ и НС Воронежского государственного университета

Glotov Anton V. — post graduate student, solid state physic and nanostructures department, Voronezh State University

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

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, chief of solid state physic and nanostructures department, Voronezh State University; e-mail: ftt@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 (technical sciences), professor, Ioffe Physical and Technical Institute; e-mail: arsentyev@mail.ioffe.ru