

## УПОРЯДОЧЕНИЕ В МОС-ГИДРИДНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Al_xGa_{1-x}As$

© 2012 П. В. Середин<sup>1</sup>, Э. П. Домашевская<sup>1</sup>, И. Н. Арсентьев<sup>2</sup>, Tatiana Prutskij<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Политехническая ул. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,

Privada 17 Norte, No 3417, Col San Miguel Hueyotlipan, 72050, Puebla, Pue., Mexico

Поступила в редакцию 20.03.2012 г.

**Аннотация.** Изучены МОС-гидридные эпитаксиальные гетероструктуры на основе тройных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  состава  $x \sim 0.50$ . Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии было показано, что возможно образование сверхструктурных фаз упорядочения со стехиометрией  $A_{1-\eta}B_{1+\eta}C_2$ . Следствием этого является не только изменение кристаллической симметрии нового соединения с кубической на тетрагональную, но и изменение оптических свойств по отношению к неупорядоченному твердому раствору аналогичного состава.

**Ключевые слова:** твердые растворы,  $Al_xGa_{1-x}As$ , сверхструктурная фаза.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что актуальность проблемы упорядочения напрямую связана с модификацией фундаментальных свойств полупроводниковых систем, обусловленной понижением симметрии сфалеритной структуры соединений  $A_3B_5$ .

Обзор современной литературы [1—5] дает большое количество разрозненных сообщений о наблюдении спонтанного упорядочения и образования наноразмерных неоднородностей в твердых растворах на основе III-V и возможностях создания фотоэлектрических и оптоэлектронных устройств на основе управляемой самоорганизации, самосборки и сверхструктурирования в эпитаксиальных твердых растворах полупроводников  $A_3B_5$ . Однако хорошо развитые теоретические представления [1, 2] в этих работах зачастую не подкреплены экспериментально, и потому явление возникновения упорядочения в системах твердых растворов для достаточно хорошо согласованных с монокристаллическими подложками GaAs(100) по параметрам решетки твердых растворов, таких как  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $Ga_xIn_{1-x}P$ ,  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ , является актуальным.

Что же особого в этих упорядоченных трехмерных конфигурациях? Оказывается, что некоторые из них имеют уникальное топологическое свойство — они обладают достаточными степеня-

ми свободы в своей структуре, чтобы подстроиться под любую (в частности, «идеальную») длину связи и угол связи. Причина этого состоит в том [1, 2], что определенные упорядоченные трехмерные (3D) атомные конфигурации минимизируют энергию механических напряжений. Упорядоченное расположение атомов соответствует термодинамически стабильной структуре для нескольких атомных слоев, расположенных вблизи поверхности. А далее, при продвижении вглубь пленки термодинамически стабильная структура возвращается либо к двухфазной системе с разделением фаз [3], (если пленка некогерентная) или к упорядоченной структуре халькопирита [4] (если в пленке имеется когерентность). То есть, если причина упорядочения атомов вблизи поверхности имеет термодинамическую природу, ее продвижение внутрь, в толщу пленки управляется кинетикой роста упорядоченной структуры [5].

S. Laref с соавторами [6] впервые на основе метода линеаризованных присоединенных плоских волн рассчитал свойства твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  в виде сверхструктурной фазы  $AlGaAs_2$ . Расчет выполнен для твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  в виде упорядоченной CuAu-I сверхструктуры, которая имеет такое же расположение анионов в элементарной ячейке, как и структура сфалерита,

но отличается от нее упорядоченным расположением катионов, что, как и в случае сверхструктуры  $\text{InGaAs}_2$ -типа (Layered Tetragonal) (см. рис. 1), делает ее тетрагональной по оси  $c$ . Авторами [6] показано, что параметр решетки в плоскости роста для сверхструктуры  $\text{AlGaAs}_2$  с CuAu-I упорядочением равен  $a^{\parallel} = 5.6399 \text{ \AA}$ , а в направлении роста  $a^{\perp} = 5.6413 \text{ \AA}$ .

Электронные свойства твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с упорядочением по типу CuAu-I были теоретически изучены авторами работ [6, 7]. Для расчета электронных свойств использовали метод самосогласованного общего потенциала в приближении линейно-присоединенных плоских волн (ЛППВ) и метод функционала плотности (LDA). На основе представленной в [7] теории изменений электронных свойств упорядоченных полупроводниковых твердых растворов удалось показать, что для таких систем серьезные изменения претерпевают ширины запрещенных зон, величины спин-орбитальных взаимодействий и электронная плотность. Так для сверхрешетки  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , упорядоченной по CuAu-I типу в направлении (100), сдвиг для уровня проводимости должен составлять 0.15 эВ. Теоретическое исследование электронной и позитронной зонной структуры тетрагонального соединения  $\text{AlGaAs}_2$ , кристаллизующегося в CuAu-I подобную структуру, также было выполнено в работе [6] с использованием расчета, основанного на использовании полного кристаллического

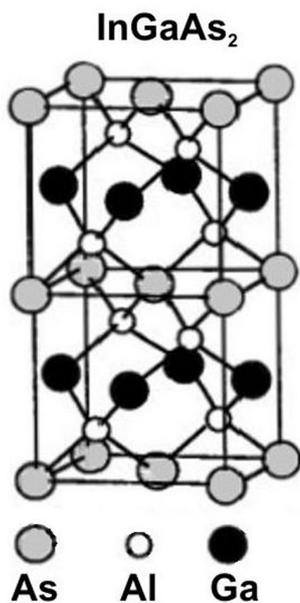


Рис. 1. Кристалло-структурная форма упорядоченного изовалентного полупроводникового твердого раствора по типу  $\text{InGaAs}_2$

потенциала методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FPLAPW) и методом функционала плотности (LDA). Было показано, что тетрагональный  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  твердый раствор должен быть непрямозонным при малых значениях концентрации и прямозонным при больших значениях концентрации ( $x > 0.45$ ), что связано с изгибом зон и эффектами зонного перемешивания в упорядоченных слоях, состоящих, по сути, из бинарных соединений GaAs (прямозонного полупроводника) и AlAs (непрямозонного полупроводника). Расчеты в [6] показали, что  $\text{AlGaAs}_2$  является псевдо-прямозонным. Псевдо-прямозонный полупроводник в данном случае означает, что переход в запрещенной зоне прямой, но номинально соответствует слабому почти запрещенному оптическому переходу для CuAu-I структуры.

Таким образом, можно утверждать, что атомное упорядочение, характерно для трехкомпонентных полупроводниковых составов III—V с составом ( $x \sim 0.50$ ) и дает новые оптические и электрические характеристики по сравнению с неупорядоченными твердыми растворами. Получение упорядоченных твердых растворов на основе соединений  $\text{A}_3\text{B}_5$  представляет большой практический интерес, поскольку они могут стать базой для создания опто- и нанoeлектроники нового поколения. Поэтому наша статья, продолжающая цикл работ по исследованию упорядочения в МОС-гидридных эпитаксиальных гетероструктурах на основе тройных твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , полученных в области составов  $x \sim 0.50$ , посвящена экспериментальному изучению свойств сверхструктурных фаз упорядочения.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Твердые растворы  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с толщиной  $\sim 1 \text{ мкм}$  (образцы EM1017 и EM135) были получены в Лаборатории Полупроводниковой люминесценции и инжекционных излучателей ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН методом МОС-гидридной эпитаксии с концентрацией атомов в металлической подрешетке  $x \sim 0.50$ . Эпитаксиальные пленки осаждали на подложках GaAs(100), легированных хромом, с концентрацией носителей  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Сами слои специально не легировались, но фоновая концентрация в них  $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Толщина подложки стандартная  $\sim 300 \text{ мкм}$ . Температура эпитаксии  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Скорость роста около  $3 \text{ мкм/мин}$ .

Структурное качество гетероструктур и определение параметров решеток твердых растворов проводили с использованием рентгеновской дифракции

на дифрактометрах ДРОН 4-07 и ARL'XTRA. ИК-спектры отражения от гетероструктур были получены с использованием ИК-Фурье спектрометра Vertex-70 Bruker. Изучение морфологии поверхности было проведено методом атомно-силовой микроскопии с использованием микроскопа NTEGRA Thermo (NT MDT), концентрации элементов в твердом растворе были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки Oxford Instruments к электронному микроскопу JEOL.

Спектры фотолюминесценции были получены от поверхности образцов по стандартной методике на основе монохроматора TRIAX550 и охлаждаемого жидким азотом CCD детектора. Возбуждение спектров фотолюминесценции производили аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм. Для фокусировки на поверхности использовался 10х объектив.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные в наших предыдущих работах [9—13] экспериментальные исследования методами рентгеновской дифракции показали, что рост эпитаксиальных твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  и  $Ga_xIn_{1-x}P$  на подложках  $GaAs(100)$  в области «нестабильности»  $x \sim 0.50$  сопровождается образованием нано и микро размерных неоднородностей в твердом растворе.

Так эпитаксиальная пленка  $Al_xGa_{1-x}As$  образца EM135 в отличие от гетероструктуры EM1017 является двухфазной. Основная фаза в обоих образцах это неупорядоченный твердый раствор, а вторая фаза, обнаруженная в образце EM135 — химическое соединение  $AlGaAs_2$ , представляющее собой

сверхструктуру к решетке сфалерита, с решеткой  $InGaAs_2$ -типа (Layered Tetragonal) [9] и [100]-направлением упорядочения по типу CuAu-I. Фаза упорядочения  $AlGaAs_2$  имеет параметры решетки  $a^{\parallel} = 5.6532 \text{ \AA}$ ,  $c^{\perp} = 2a^{\perp} = 25.646 = 11.292 \text{ \AA}$ .

Как уже было отмечено ранее, теоретический расчет параметров решетки упорядоченного твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$  в виде упорядоченной CuAu-I сверхструктуры, выполненный в работе [6], показал, что параметр решетки для сверхструктуры  $AlGaAs_2$  равен  $a \sim 5.640 \text{ \AA}$ , что очень близко к значению, полученному нами. Таким образом, нам впервые экспериментально удалось показать правильность теоретических представлений о структуре упорядоченных соединений на основе  $Al_xGa_{1-x}As$ .

Атомно-силовая микроскопия показала (см. рис. 2 а), что в отличие от статистически однородного по составу твердого растворов  $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$  образца EM1017, поверхность эпитаксиальной гетероструктуры EM135 со сверхструктурной фазой  $AlGaAs_2$  содержит области наноструктурированного рельефа с периодом  $\sim 115 \text{ нм}$ , кратным параметру  $c = 11.292 \text{ \AA}$  слоистой тетрагональной фазы  $AlGaAs_2$  (рис. 2 а). Как видно из результатов СЭМ (рис. 2 б), нанобласти, образованные фазой упорядочения  $AlGaAs_2$ , в свою очередь формируют микрорельеф с периодом 1 мкм.

Как уже было отмечено, возникновение упорядоченного твердого раствора ведет к модификации фундаментальных свойств полупроводниковой системы, в том числе и оптических. На рис. 3 приведены экспериментальные спектры фотолюминесценции гетероструктур EM1017 и EM135 в области 550—640 нм, характерной для люминесценции твердого раствора  $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$ . Разложение

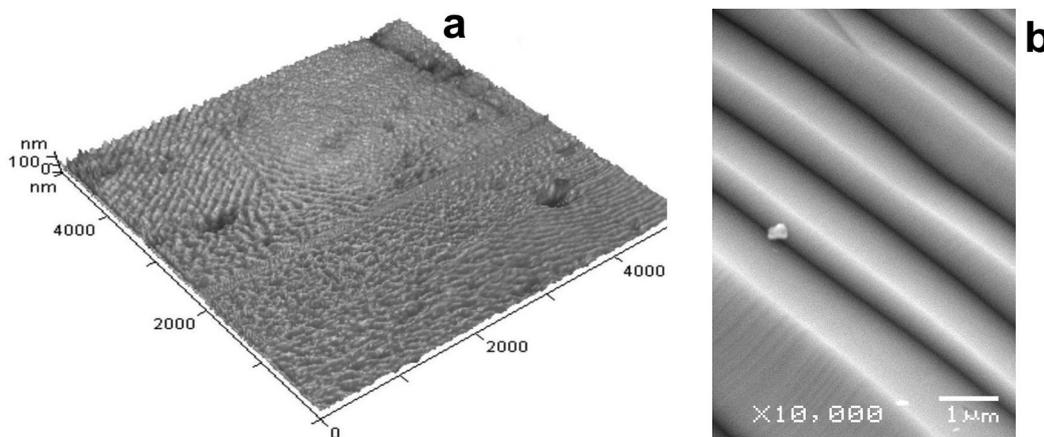


Рис. 2. Морфология поверхности эпитаксиальной гетероструктуры EM135  $Al_{0.50}Ga_{0.50}As/GaAs(100)$ . а) АСМ изображение; б) РЭМ изображение

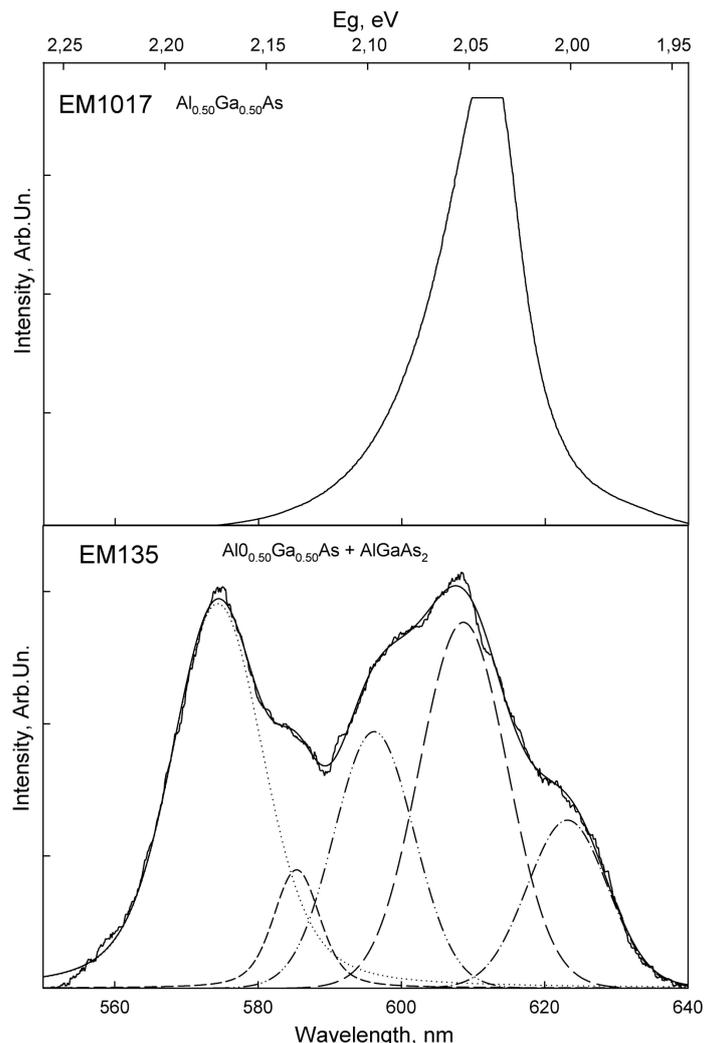


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции гетероструктур  $Al_{0.50}Ga_{0.50}As/GaAs(100)$

на компоненты экспериментальных спектров фотолуминесценции этих образцов проводили с применением программного комплекса PeakFit v4.12. При разложении учитывались положение и полуширина экспериментальных пиков. Рассчитанные энергии эмиссионных пиков фотолуминесценции приведены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, в спектре образца EM1017 с неупорядоченным твердым раствором присутствует одна полоса фотолуминесценции, соотносимая с эмиссией твердого раствора. Это согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, свидетельствующими об однородности эпитаксиальной пленки. В то же время, спектр образца EM135 с фазой упорядочения имеет сложную форму. Результаты разложения спектра фотолуминесценции образца EM135 показывают, что спектр является суммой пяти эмиссионных

полос. Как видно из полученных результатов, в спектрах обоих образцов присутствует полоса с энергией 2.04 эВ, соответствующая эмиссии от твердого раствора  $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$  и совпадающая по своему значению с литературными данными [14].

Кроме того, следует отметить, что широкая полоса фотолуминесценции от твердого раствора

Таблице 1. Энергии эмиссионных пиков фотолуминесценции гетероструктур  $Al_{0.50}Ga_{0.50}As/GaAs(100)$

Образец	$Al_{0.50}Ga_{0.50}As$ , эВ	Дополнительные эмиссионные полосы, эВ	
EM1017	2.03	—	—
EM135	2.00; 2.04; 2.08	2.12	2.17

$\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$  образца EM1017 состоит из трех эмиссионных полос с энергиями 2.00 эВ, 2.04 эВ и 2.08 эВ, одна из которых соответствует составу  $x \sim 0.50$  и совпадает с аналогичной полосой для неупорядоченного твердого раствора образца EM1017. Таким образом, сложная структура фотолюминесценции образца EM135 со сверхструктурной фазой в области 590—640 нм может быть объяснена частичным расслоением твердого раствора вблизи  $x = 0.50$  в результате спинодального распада на два близких состава с  $x = 0.49$  и  $x = 0.51$ . О такой возможности свидетельствовала большая полуширина линий  $K\alpha_{1,2}$ -дублета твердого раствора в этом образце, превосходящая в полтора раза полуширину дублетов от подложки и новой фазы  $\text{AlGaAs}_2$  [15—16].

Однако в спектре фотолюминесценции гетероструктуры EM135 присутствуют еще две дополнительные эмиссионные полосы с энергиями 2.11 эВ и 2.17 эВ, причем вторая из них имеет интенсивность, сравнимую с интенсивностью максимума с энергией 2.04 эВ и соотносимого с эмиссией от  $\text{Al}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{As}$ . Расчеты, приведенные в теоретической работе [7], показывают, что рассчитанная для сверхструктуры  $\text{AlGaAs}_2$  ширина запрещенной зоны для низких температур ( $T = 77$  К) составляет  $E_g \sim 2.2$  эВ, что согласуется с полученным нами результатом (см. табл. 1) и впервые экспериментально подтверждает теоретические исследования.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании полученных в работе данных можно говорить о том, что в тройных твердых растворах на основе  $\text{A}_3\text{B}_3$  при концентрациях в металлической подрешетке  $x \sim 0.50$  возможно образование сверхструктурных фаз упорядочения со стехиометрией  $\text{A}_{1-\eta}\text{B}_{1+\eta}\text{C}_2$ . Следствием этого является не только изменение кристаллической симметрии нового соединения с кубической на тетрагональную, но и изменение оптических свойств по отношению к неупорядоченному твердому раствору аналогичного состава.

Быстрое протекание фазовых переходов в условиях эпитаксиального роста способствует возникновению случайных неоднородностей концентрации частиц, вследствие чего оказывается возможным появление модулированных релаксационных структур (нано и микро доменов рельефа) на основе сверхструктурных фаз, а температура роста эпитаксиальных твердых растворов при возникновении неоднородностей — это решающий фактор, поскольку упорядочение — это процесс, связанный

с поверхностью и происходящий во время эпитаксиального роста.

Важно отметить, что появление фаз упорядочения не нарушает хорошую планарность пленки при минимальных внутренних напряжениях кристаллических решеток.

*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. Martins J. L., Zunger A. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 1400.
2. Srivastava G. P., Martins J. L., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31 P. 2561.
3. Wei S-H., Ferreira L. G., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 8240.
4. Dandrea R. G., Bernard J. E., Wei S-H., et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 36.
5. Zunger A. // MRS-IRS bulletin/ July 1997. <http://www.sst.nrel.gov/images/mrs97>
6. Laref S., Mec-abih S., Abbar B., et al // Physica B. 2007. V. 396. P. 169—176.
7. Wei Su-Huai, Zunger A. // Phys.Rev. B. 1989-1. V. 39. № 5.
8. Ahrenkiel S. P., Jones K. M., Matson R. J., et al. // Presented at the Materials Research Society. 1999. Fall Meeting Boston, Massachusetts.
9. Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Lukin A. N., et al. // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 8. №. 4. P. 828—832.
10. Seredin П. В. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 8. С. 1137—1141.
11. Seredin П. В. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 3. С. 46—52.
12. Domashevskaya E. P., Seredin P. V., Dolgoplova É. A., et al. // Semiconductors. 2005. Т. 39. № 3. С. 336—342.
13. Seredin P. V., Domashevskaya E. P., Lukin A. N., et al. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. С. 1072.
14. Goldberg Yu. A. Handbook Series on Semiconductor Parameters. / Ed. by M. Levinshstein, S. Rumyantsev and M. Shur. World Scientific. London, 1999. V. 2. P. 1.
15. Домашевская Э. П., Середин П. В., Битюцкая Л. А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 2. С. 62—65.
16. Seredin P. V., Domashevskaya E. P., Lukin A. N., et al. // Semiconductors. 2008. Т. 42. № 9. С. 1055—1061.

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

*Домашевская Эвелина Павловна* — д.ф.-мат.н., профессор, заведующая кафедрой ФТТ и НС Воронежского государственного университета; 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

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

*Seredin Pavel V.* — PhD (Phys.-Math.), senior staff scientist of Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; e-mail: paul@phys.vsu.ru

*Domashevskaya Evelina P.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, chief of Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

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

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