# ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СОГЛАСОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ГЕТЕРОСТРУКТУР Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P/GaAs (100)

## В. Е. Руднева, Вал. Е. Руднева, П. В. Середин, Э. П. Домашевская

Воронежский государственный университет

Исследовано влияние температуры подложки и скорости потока фосфина при эпитаксиальном выращивании твердых растворов (TP) вблизи половинного состава  $x \sim 0.5$  в гетероструктурах Ga  $_x In_{1-x} P/GaAs$  (100) на элементный состав TP и величину параметров. Определены параметры решеток эпитаксиальных TP в зависимости от технологических условий их получения (температура роста слоя и количество фосфина PH<sub>3</sub> в потоке газа). Определен интервал изменений значений  $x = 0.49 \div 0.56$ , а также обнаружен распад твердых растворов в некоторых образцах. В результате проведенных исследований гетероструктур Ga $_x In_{1-x} P/GaAs$  (100) с различными стехиометрическими соотношениями х были найдены оптимальные условия получения TP с наиболее согласованными параметрами решетки. Наиболее согласованными параметрами ЭTP с подложкой обладает образец EM 794 со значением x = 0.52, полученный при температуре подложки T = 700 °C и скорости потока фосфина в реакторе PH $_3 = 20$  мл/сек.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: эпитаксиальные гетероструктуры, спинодальный распад, полупроводники.

## введение

Спонтанное возникновение периодически упорядоченных структур на поверхности и в эпитаксиальных пленках полупроводников охватывает широкий круг явлений в физике твердого тела и полупроводниковых технологиях [1].

Полупроводниковые соединения III-V обладают превосходными свойствами переноса электронов и оптическими свойствами. Они содержат широкий диапазон сопряженных кристаллографических и по напряжениям соединений, которые пригодны для разработки новых перспективных структур благодаря «конструированию зонной структуры». Приборы на основе полупроводников III-V находят широкое применение [2]. Например, диоды красного свечения широко используются в дисплеях, а полупроводниковые лазеры — в линиях волоконно-оптической связи [3]. Многие из этих соединений приведены на рис. 1, где представлена зависимость ширины запрещенной зоны от постоянных их кристаллических решеток. Сплошными линиями показаны соединения с прямыми зонами, а пунктирными — соединения с непрямыми межзонными переходами. На рисунке также видно согласо-

© Руднева В. Е., Руднева Вал. Е., Середин П. В., Домашевская Э. П., 2008

вание параметров решетки GaAs и GaInP вблизи величины 5,65 Å.

Приборы из сложных полупроводников до настоящего времени, в основном, была предназначена для применений в системах с очень высокими скоростями электронов (используя преимущества уникальных свойств электронного переноса в III—V полупроводниках по сравнению с Si) и в оптических или оптоэлектронных системах (используя преимущество прямозонной структуры этих полупроводников в интервале 0.6—3.5 мкм).

Развитие современного производства полупроводниковых приборов требует интегрирования большого числа различных элементов.



*Рис.* 1. Зависимость ширины запрещенной зоны полупроводниковых соединений от параметра их кристаллической решетки

Создание таких приборов требует управляемого осаждения и производства материалов различного типа: металлов, полупроводников и диэлектриков [3].

Работы по исследованию искусственно созданных полупроводниковых гетероструктур были инициированы идеями о создании периодической структуры из чередующихся тонких слоев [4], в том числе при изучении возможных проявлений резонансного тунелирования через двойные и более сложные потенциальные барьеры [5]. Если характерные размеры полупроводниковых наноструктур сделать меньшими, чем длина свободного пробега электронов, то при наличии почти идеальных гетерограниц вся электронная система перейдет в квантовый режим с пониженной размерностью.

Изготовление подобной кристаллической структуры из сверхтонких слоев является необычайно сложной задачей. Тем не менее, непрерывный прогресс таких методов тонкопленочной технологии, как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), разложение металлорганических соединений и гидридов в реакторе (МОС-гидридная эпитаксия) сделали возможным создание в системе типа GaAs-Ga<sub>\*</sub>In<sub>4</sub> <sub>\*</sub>P и GaAs-Al<sub>r</sub>Ga<sub>1-r</sub>As с хорошо согласующимися постоянными решетки высококачественных гетероструктур, имеющих требуемый профиль потенциала и распределение примесей, контролируемые с точностью до постоянной решетки толщины слоев и фактически бездефектные границы раздела [4].

Осаждаемые атомы в процессе эпитаксиального роста выстраиваются на выращиваемой поверхности, связываясь с исходными атомами на подложке. Атомное строение на подложке определяет последующее строение атомов в выращиваемой пленке, и получившаяся пленка является прямым продолжением атомной структуры монокристаллической подложки.

Целью данной работы является определение оптимальных технологических условий получения эпитаксиальных твердых растворов в гетероструктурах  $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} P/\text{GaAs}(100)$  вблизи  $x \sim 0.5$  с наиболее согласованными значениями параметров решеток.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы эпитаксиальных твердых растворов Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P представляют собой эпитаксиальные пленки, полученные методом МОС-гидрид-

ной эпитаксии (разложением металлоорганических соединений и гидридов) на монокристаллической подложке GaAs (100). Интервал температур подложки GaAs (100) при эпитаксиальном наращивании слоев  $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} P$  составлял 600÷750 °C, скорость потока фосфина варьировалась от 20 до 450 мл/сек. Пленки выращивались в ФТИ им. Иоффе РАН.

На дифрактометре ДРОН-4-07 получали зависимость интенсивности от углового положения дифракционных линий (600) излучения Си  $K_{\alpha 1,2}$  в исследуемых гетероструктурах. Были исследованы 6 образцов гетероструктур  $Ga_x In_{1-x} P/GaAs(100)$ , полученных при различных технологических условиях наращивания эпитаксиальных слоев, приведенных в табл. 1.

Основным уравнением, описывающим дифракцию рентгеновских лучей от кристаллов, является формула Вульфа—Брэггов:

$$2d_{hkl}\sin q = n\lambda. \tag{1}$$

В соответствии с этой формулой по измеряемым углам дифракционных линий  $\theta$  и длинам волн  $K_{\alpha 1,2}$  излучения медного анода ( $\lambda K_{\alpha 1} = 1,541$  Å и  $\lambda K_{\alpha 2} = 1,544$  Å), определяли межплоскостное расстояние d и вычисляли параметры решетки в соответствии с соотношением:

$$a = d(h2 + k2 + l2)1/2 = 6d.$$
 (2)

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные о форме дифракционных линий (600) от твердых растворов Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P вблизи половинного состава ( $x \sim 0.5$ ), выращенных на подложке GaAs(100) при различных технологических условиях.

Рассмотрим каждый из образцов наиболее подробно.

Образец АГН представляет собой монокристаллическую пластину нелегированного GaAs, вырезанную в направлению [100].

На дифрактограмме виден один  $K_{\alpha 1,2}$ -дублет линии (600), интенсивность линии  $K_{\alpha 1}$ которого больше интенсивности линии  $K_{\alpha 2}$  в два раза в точном соответствии с теорией.

Образец ЕМ794 представляет собой эпитаксиальный ТР Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P, выращенный на подложке GaAs(100). Дифрактограмма этого образца, представленная также на рис. 1 показывает, что К<sub>α1,2</sub>-дублет подложки и К<sub>а1,2</sub>-дублет тонкой пленки совпадают, свидетельствуя о хорошем согласовании параметров их решеток. Влияние технологических режимов на элементный состав и согласование параметров...



*Puc. 2.* Структура Си К<sub>α1,2</sub>-дублетов дифракционной линии (600) от эпитаксиальных гетероструктур Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P/GaAs(100) вблизи половинного состава

Этот факт подтверждает и незначительное увеличение полуширины ( $\Delta \theta$ ) линии  $K_{\alpha 1}$  в этом образце по сравнению с монокристаллической пластиной GaAs(100) образца АГН, также приведенной в табл. 2.

Образец ЕМ796 — наблюдаем совпадение  $K_{\alpha 1,2}$ -дублетов подложки и пленки, как и в предыдущем образце ЕМ794. Однако следует отметить значительное уширение дифракционных линий вследствие небольшого рассогласования параметров решеток пленки и подложки.

В образце ЕМ804 происходит существенное изменение распределения интенсивностей линии (600) в результате разделения положения  $K_{\alpha 1,2}$ -дублетов от эпитаксиальной пленки ТР и подложки, поэтому на рис. 2 наблюдаются уже не два, а четыре максимума интенсивности. Причем  $K_{\alpha 1,2}$ -дублет пленки сдвинут в сторону меньших углов отражения по отношению к  $K_{\alpha 1,2}$ -дублету подложки вследствие увеличения параметра пленки, что свидетельствует о значительном рассогласовании параметров пленки и подложки в этом образце (см. табл. 1, 2).

В образце ЕМ806 наблюдается уменьшение числа пиков в распределении интенсивности  $K_{\alpha 1,2}$ -линий. В этом образце  $K_{\alpha 1,2}$ -дублет пленки ТР сдвинут в противоположную сторону по сравнению с предыдущим образцом, т. е. в сторону больших углов по отношению к  $K_{\alpha 1,2}$ -дублету подложки. В результате этого  $K_{\alpha 2}$  линия подложки и  $K_{\alpha 1}$  пленки совпадают, и на дифрактограмме этого образца наблюдается лишь три максимума дифракции от гетероструктуры. Таким образом, в образце ЕМ806 параметр ТР уменьшается по сравнению с параметром подложки(см. табл. 1, 2).

В образце EM809 снова наблюдается четвертый максимум интенсивности, но при больших дифракционных углах. Дублеты К<sub>а1,2</sub> от ТР и подложки уже не сливаются в один спектр, а заметно разделяются на два дублета. В результате наибольшего рассогласования параметров решетки подложки и пленки, на дифрактограмме этого образца присутствуют все четыре линии двух разделенных К<sub>а1 2</sub>-дублетов.

Составы эпитаксиальных TP, определяемые параметром x в исследуемых гетероструктурах Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P/GaAs(100) определяли по закону Вегарда. В соответствии с этим законом, в системе при образовании непрерывного ряда твердых растворов параметр кристаллической решетки изменяется линейно с изменением состава TP. На рис. З приведена иллюстрация экспериментального подтверждения линейности закона Вегарда в квазибинарной системе InP– GaP. Исходя из этого закона, х определяли по формуле:

$$c = a(\operatorname{InP}) - k \cdot a(\operatorname{Ga}_{x} \operatorname{In}_{1-x} P), \qquad (3),$$

где *k* = 0,4182 ( тангенс угла наклона прямой на рис. 3)

л

Элементный состав x был вычислен для всех исследуемых образцов при значении параметра решетки InP, приведенного на сайте ФТИ им. Иоффе а = 5,8687 Å. Значения x, приведенные в таблице 1, определены в соответствии с положениями максимумов  $K_{\alpha 1,2}$ -дублетов ТР экспериментальных дифрактограмм рис. 1, которые имеют различное расположение относительно  $K_{\alpha 1,2}$ -дублета подложки GaAs (100) и могут совпадать с последним при x = 0,52 или располагаться слева или справа от него в зависимости от значения x, т. е. от относительного содержания атомов Ga и In различного размера в катионной подрешетке TP.

В таблице 1 представлены экспериментальные данные о параметрах решеток эпитаксиальных ТР, полученные в соответствии с положением линии  $K_{\alpha 1}$ , а также значения х, определяющие точное содержание атомов Ga и In в катионной подрешетке ТР  $Ga_x In_{1-x}P$ , вместе с технологическими условиями их получения.



*Puc. 3.* Закон Вегарда в квазибинарной системе InP–GaP

Для более точного определения составов эпитаксиальных ТР  $Ga_x In_{1-x}$ Р нами было проведено разложение экспериментальных дифракционных линий (600), представленных на рис. 2, на компоненты  $K_{\alpha 1,2}$ -дублетов с помощью программы Microcal Origin.

Результаты разложения представлены на рис. 4—8. На этих рисунках представлены формы дифракционных линий (600), полученные в результате разложения на компоненты экспериментальных данных от гетероструктур образцов ЕМ794, ЕМ796, ЕМ804, ЕМ806 и ЕМ809, полученнных при различных температурах нагревания подложки GaAs(100) и различных скоростях потока фосфина в реакторе (см. табл. 1).

Процесс разложения экспериментальных линий (600) на компоненты начинался с выделения на дифрактограмме  $K_{\alpha l,2}$ -дублета подложки GaAs(100). Очевидно, что результаты разложения для образцов ЕМ794 и ЕМ796 с наиболее согласованными параметрами решетки пленки и подложки не влияют на величины параметров и значения x. Однако для образцов ЕМ804 и ЕМ806 результаты разложения выявляют ин-

Таблица 1

		x 1-x ,	·	
	Параметр	Параметр		Толщина
Образец	подложки	пленки	Значения х	of nontro MM
	GaAs(100), Å	$Ga_{x}In_{1-x}P$ , Å		ооразца, мм
Ga As (100) AΓH	5,653			1
$EM794 T = 700 \circ C, PH_3 = 20 \text{ мл/сек}$	5,653	5,653	0,52	1
ЕМ796 Т = 750 °С, $PH_3 = 75 \text{ мл/сек}$	5,654	5,654	0,51	1
ЕМ804 Т = 600 °С, $PH_3 = 75 \text{ мл/сек}$	5,653	5,662	0,50	1
$EM806 T = 600 \circ C, PH_3 = 450 \text{ мл/сек}$	5,653	5,639	0,55	1
$EM809 T = 700 \circ C, PH_3 = 450 \text{ мл/сек}$	5,653	5,633	0,56	1

Экспериментальные значения параметров решетки и составы эпитаксиальных твердых растворов гетероструктур Ga\_In, \_P/GaAs(100)

Влияние технологических режимов на элементный состав и согласование параметров...



Рис. 4. Разложение дифракционных линий (600) образца ЕМ 794 на компоненты: 1 — подложка GaAs(100); 2 — Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P/GaAs (100); 3 — твердый раствор Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P (x = 0.52)



Рис. 6. Разложение дифракционных линий (600) образца ЕМ 804 на компоненты: 1 — подложка GaAs(100); 2 — гетероструктура; 3 — тонкая пленка Ga $_x In_{1-x} P x = 0.49$ ; 4 — тонкая пленка Ga $_x In_{1-x} P x = 0.51$ 



Рис. 5. Разложение дифракционных линий (600) образца ЕМ 796 на компоненты: 1 — подложка GaAs(100); 2 — гетероструктура; 3 — тонкая пленка Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P (x = 0.51)



Рис. 7. Разложение дифракционных линий (600) образца ЕМ 806 на компоненты: 1 — подложка GaAs(100); 2 — гетероструктура; 3 — тонкая пленка Ga $_x In_{1-x}P x = 0.55$ ; 4 — тонкая пленка Ga $_x In_{1-x}P x = 0.53$ ; 5 — тонкая пленка Ga $_x In_{1-x}P x = 0.53$ 



*Рис.* 8. Разложение дифракционных линий (600) образца ЕМ 809 на компоненты: 1 — подложка GaAs(100); 2 — гетероструктура; 3 — тонкая пленка Ga $_x$ In $_{1-x}$ P x = 0.56

тересные детали. Оказывается, что в образце ЕМ804 эпитаксиальный ТР распался на два состава с x = 0.49 и x = 0.51, а в образце ЕМ806 на три близких состава: x = 0.53, x = 0.54 и x = 0.55.

Результаты разложения на компоненты для образца ЕМ809 практически не изменяют экспериментальных параметров решетки, приведенных в таблице 1, поскольку ввиду их наибольшего рассогласования с параметрами подложки К<sub>α1.2</sub>-дублеты пленки и подложки в этом образце оказываются наиболее разделенными. Состав ТР в этом образце x=0.56 в наибольшей степени отличается от половинного состава. При этом, из-за наибольшего рассогласования параметров эпитаксиальная пленка оказывается подвергнутой сильным механическим напряжениям, и  $\mathrm{K}_{\alpha\mathrm{1,2}}\text{-}\mathrm{линии}$  становятся почти в два раза шире по сравнению с Ка12-линиями монокристаллической подложки GaAs(100) (см. табл. 2).

По аналогии с работой [6] запишем выражения для параметров решетки эпитаксиальных  $\operatorname{TP}\operatorname{Ga}_{x}\operatorname{In}_{1-x}\operatorname{Pc}$  учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое.

$$a_{\text{Ga}_{x} \text{In}_{1-x}} = \frac{a_{\text{Ga}_{x} \text{In}_{1-x}}^{\perp} \mathbb{P} \left[ 1 - (x \mathbf{v}_{\text{GaP}} + (1 - x) \mathbf{v}_{\text{InP}}) \right]}{1 + (x \mathbf{v}_{\text{GaP}} + (1 - x) \mathbf{v}_{\text{InP}})} + \frac{a_{\text{v}_{\text{GAS}}} \left[ 2(x \mathbf{v}_{\text{GaP}}) + (1 - x) \mathbf{v}_{\text{InP}} \right]}{1 + (x \mathbf{v}_{\text{GaP}} + (1 - x) \mathbf{v}_{\text{InP}})}.$$
(4)

Для того, чтобы вычислить постоянные решеток твердых растворов *a<sup>v</sup>*, коэффициенты Пуассона(*v*) были взяты из работы [7]:

$$v_{\text{GaP}} = 0.31, v_{\text{InP}} = 0.36, v_{\text{GaAs}} = 0.31$$

В качестве *a*<sup>⊥</sup> использовались значения постоянных решеток гетероэпитаксиальных структур, полученные разложением экспериментальных профилей дифракционных линий (600), приведенные в таблице 2.

Как следует из сравнения данных для  $a^{v}$  и  $a^{\perp}$  таблицы 2, учет упругих напряжений в гетероэпитаксиальных слоях приводит к изменению постоянных решеток в третьем знаке, заключенном в круглые скобки, и практически не изменяет значений x, определенных с точностью до второго знака.

Таблица 2

	<i>51</i> )		( )				
Образец	Режимы получения ТР	$d_{_{ m эксп}}$ , Å	$\Delta \theta(k_{\alpha 1})_{\text{эксп}},$	$\Delta \theta(k_{\alpha 1})_{\text{разл}},$	$a^{\scriptscriptstyle \perp}$ , Å	$a^{\scriptscriptstyle v}$ , Å	x
			трад.	трад.			
AIH						_	
GaAs(100)		0,9422	0,078		5,6532		
EM794							
$T = 700 \ ^{\circ}C$	$Ga_{0.52}In_{0.48}P(TP)$	0,9422		0,107	5,6532	5,6528	0,51(4)
РН <sub>3</sub> =20 мл/сек	GaAs(100)	0,9422	0,096	0,078	5,6532	5,6532	
EM796							
$T = 750 \ ^{\circ}C$	$Ga_{0.54}In_{0.49}P(TP)$	0,9425		0,118	5,6545	5,6539	0,51(0)
PH <sub>3</sub> =75 мл/сек	GaAs(100)	0,9422	0,141	0,078	5,6532	5,6532	
EM804							
$T = 600 \ ^{\circ}C$	$Ga_{0.49}In_{0.54}P(TP)$	0,9435		0,178	5,6612	5,6571	
PH <sub>3</sub> =75 мл/сек	$Ga_{0.54}In_{0.49}P(TP)$	0,9425		0,137	5,6550	5,6542	0,49
0	GaAs(100)	0,9421	0,144	0,081	5,6532	5,6532	0,51
EM806							
$T = 600 \ ^{\circ}C$	$Ga_{0.53}In_{0.47}P(TP)$	0,9411		0,074	5,6470	5,6500	0,53
РН <sub>3</sub> =450 мл/сек	$Ga_{0.54}In_{0.46}P(TP)$	0,9406		0,178	5,6440	5,6486	0,54
0	$Ga_{0.55}In_{0.45}P(TP)$	0,9395		0,178	5,6372	5,6452	0,55
	GaAs(100)	0,9421	0,085	0,078	5,6532	5,6532	
EM809							
$T = 700 \ ^{\circ}C$	$Ga_{0.56}In_{0.44}P(TP)$	0,9388		0,178	5,6335	5,6431	0,56
РН <sub>3</sub> =450 мл/сек	GaAs(100)	0,9421	0,085	0,078	5,6532	5,6532	

Значения параметров решетки и составы эпитаксиальных твердых растворов гетероструктур Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P/GaAs (100) по данным разложения экспериментальных дифракционных линий (600) на компоненты

Таким образом, результаты разложения экспериментальных дифракционных линий (600) гетероструктур с эпитаксиальными TP  $Ga_x In_{1-x}$ P при различных значениях х вблизи половинного состава показывают, что эти TP могут испытывать спинодальный распад с образованием двух, и даже трех TP близких составов под действием механических напряжений, возникающих в результате рассогласования параметров кристаллических решеток TP и подложки.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных дифрактометрических исследований гетероструктур Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P/GaAs (100) с различными значениями х вблизи половинного состава были найдены оптимальные условия получения эпитаксиальных TP с наиболее согласованными параметрами решетки. Такими параметрами обладает образец EM794 со значением x = 0.51(4), полученный при температуре подложки T = 700 °C и скорости потока фосфина в реакторе 20 мл/сек.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров А. Ю. Синтез и исследование гетероструктур полупроводниковых соединений АШ—ВV и создание оптоэлектронных приборов на их основе / А. Ю. Егоров // ФТП. — 2001. — № 1. — С. 130—136.

2 Stanchina W. E. Compound Semiconductor Device Structures. Handbook of Semiconductor Technology / W. E. Stanchina, J. F. Lam // Wolfgang Schroter (Eds.) Wiley-VCH. - 2000. - Vol. 2. - P. 16-24.

3. *Кейси Х.* Лазеры на гетероструктурах / Х. Кейси, М. Паниш. М. : Мир, 1981. — Т. 1. — 299 с.

4. *Келдыш Л. В.* Свойства полупроводниковых сверхрешеток / Л. В. Келдыш // ФТТ. — 1962. — № 4. —С. 2265.

5. *Бом Д*. Квантовая теория / Д. Бом. — М. : Наука. 1965. — С. 732.

6. Домашевская Э. П. Закон Вегарда и сверхструктурная фаза в эпитаксиальных гетероструктурах AlGaAs/GaAs(100) / П. В. Середин [и др.] // ФТП. — 2005. — Т. 39, Вып. 3. — С. 354.

7. Lamberti C. The use of synchrotron radiation techniques in the characterization of strained semiconductor heterostructures and thin films / C. Lamberti // Surface Science Reports. -2004. - Vol. 53. - P. 14-360.