

Оптические и структурные свойства твердых растворов InGaAsP, полученных способом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs(001) в области несмешиваемости

© Л.С. Вавилова, Д.А. Винокуров, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, В.Н. Неведомский, Н.К. Полетаев, А.А. Ситникова, И.С. Тарасов[†], В.В. Шамахов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 января 2003 г. Принята к печати 21 января 2003 г.)

Исследованы оптические и структурные свойства твердых растворов InGaAsP, выращенных при температуре 600°C на подложках GaAs(001) способом МОС-гидридной эпитаксии. Слои твердых растворов InGaAsP, соответствующих по составу области несмешиваемости, содержат в спектрах фотолюминесценции две полосы: основную и дополнительную. Установлено, что обе полосы обусловлены межзонными излучательными переходами, т.е. внутри слоя находятся два твердых раствора с разными составами и запрещенными зонами. Показано, что смещение максимума дополнительной полосы в сторону высоких энергий при увеличении уровня возбуждения вызвано квантовыми размерами доменов соответствующего состава. Данный вывод согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии, изучение изображений таких образцов обнаружило в них наличие периодической структуры, состоящей из чередующихся доменов с разным составом твердого раствора. Чередование доменов распространяется вдоль направлений [100] и [010] с характерным периодом 10 нм.

1. Введение

В течение последних десятилетий система твердых растворов In–Ga–As–P широко и успешно используется для изготовления оптоэлектронных приборов: лазеров и светодиодов. Вместе с тем хорошо известно о существовании в этой системе довольно протяженной области несмешиваемости. Слои твердых растворов, выращенных в области несмешиваемости, имеют уникальные особенности в оптических, электрических [1,2] и структурных свойствах [3,4], что отличает их от однородных твердых растворов и указывает на наличие нового сложного объекта — периодической доменной структуры. Несмотря на ряд интересных публикаций, посвященных этой теме, процессы кристаллизации твердых растворов InGaAsP, а также свойства периодических доменных структур остаются на сегодняшний день мало изученными. По-видимому, такое положение объясняется тем, что самоорганизация полупроводниковых доменных структур — довольно новое направление для исследований в современной физике твердого тела.

В настоящей работе мы продолжали начатые ранее [5–8] исследования свойств эпитаксиальных пленок твердых растворов InGaAsP, полученных в области несмешиваемости. Сочетание нескольких исследовательских методик — фотолюминесценции (ФЛ), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ) — позволило в совокупности описать оптические и структурные характеристики таких слоев.

2. Экспериментальные образцы

Экспериментальные образцы были получены способом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs(001) при температуре 600°C. Они представляли собой двухслойные структуры: на подложках GaAs(001) выращивался слой тройного твердого раствора $\text{In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{P}$, а затем слой четверного твердого раствора InGaAsP. Предполагаемые составы твердых растворов InGaAsP изменялись вдоль изопериодической с GaAs прямой. Толщины слоев находились в пределах 300–500 нм.

Изучение оптических свойств экспериментальных образцов заключалось в анализе их спектров фотолюминесценции, полученных при разных температурах и уровнях возбуждения. Структура эпитаксиальных слоев InGaAsP исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе PHILIPS EM 420 с ускоряющим напряжением 80–120 кВ. На сканирующем электронном микроскопе CamScan S4-90FE исследовались поверхность и сколы образцов. Границы слоев на сколах предварительно выявлялись в сернокислотном травителе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:50) в течение 1 мин.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из литературных данных и наших предыдущих работ [1,5,9] следует, что в интервале общепринятых температур роста 650–800°C твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ на подложках GaAs(001) область несмешиваемости охватывает составы $0.5 < y < 0.95$, лежащие на изопериодической с GaAs прямой. О несмешиваемости компонент твердого раствора судят прежде

[†] E-mail: tarasov@hpld.ioffe.ru

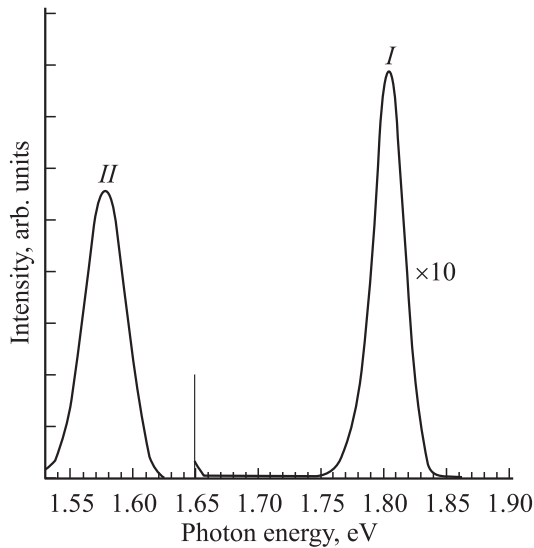


Рис. 1. Спектр ФЛ твердого раствора InGaAsP, выращенного при 600°C на подложке GaAs(001) способом МОС-гидридной эпитаксии (образец X2536). Измерения проводились при температуре 77 К и уровне возбуждения 0.5 кВт/см². Предполагаемый состав твердого раствора $x = 0.65$, $y = 0.7$ находится в области несмешиваемости при выбранной температуре роста. Цифрами I и II обозначены соответственно основная и дополнительная полосы.

всего по определенным особенностям в характеристиках выращенных слоев — уширение полосы краевого излучения в спектре ФЛ, уменьшение подвижности носителей заряда, изменение морфологии поверхности и т.п. Совокупность таких данных указывает на некоторые неоднородности состава твердого раствора внутри эпитаксиального слоя.

Наиболее интересной особенностью, которую мы наблюдаем в оптических свойствах слоев твердых растворов InGaAsP, выращенных в области несмешиваемости на подложках GaAs(001), является присутствие дополнительной полосы в спектрах ФЛ. В работах [1,9,10] был описан такой тип спектров, но в них не дана четкая физическая интерпретация дополнительного пика. В качестве примера спектр, состоящий из двух полос, представлен на рис. 1 для эпитаксиального слоя твердого раствора $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ с предполагаемым составом $x = 0.65$, $y = 0.7$. При выбранной температуре роста 600°C данный состав находится в области несмешиваемости. Как видно из рис. 1, наряду с полосой, соответствующей запрещенной зоне твердого раствора предполагаемого состава ($h\nu_1 = 1.81$ эВ), присутствует вторая полоса, лежащая в низкоэнергетической области спектра ($h\nu_2 = 1.59$ эВ). В дальнейшем будем называть эти полосы соответственно *основной* и *дополнительной*.

Как характерно для краевого излучения [10], положение максимума основной полосы не меняется при увеличении уровня возбуждения от 0.05 до 2.5 кВт/см².

То, что основная полоса обусловлена межзонными излучательными переходами, также подтверждается ее поведением при увеличении температуры от 2 до 300 К. С возрастанием температуры происходит асимметричное уширение полосы со стороны высоких энергий (рис. 2, a). На вставке к рис. 2, a приведены спектры основной полосы при 2, 77 и 300 К, совмещенные за счет сдвига кривых при 77 и 300 К по энергии на величину температурного изменения ширины запрещенной зоны. Данная процедура позволяет убедиться в практически полном совпадении низкоэнергетического спада спектров и явном уширении полосы в сторону высоких

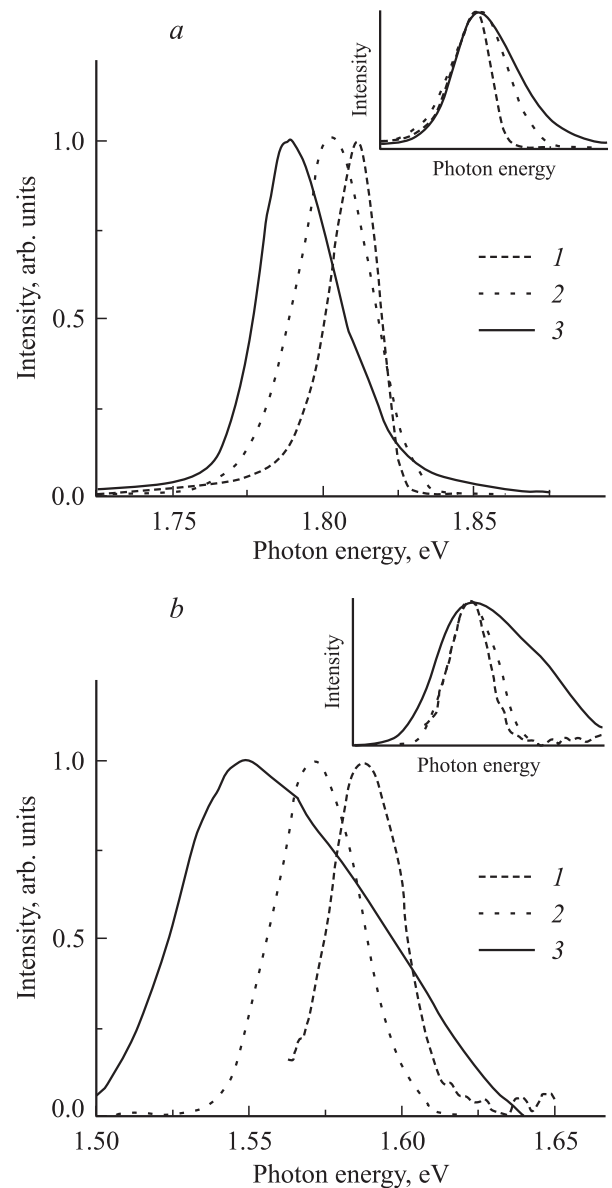


Рис. 2. Измеренные при разных температурах спектры ФЛ твердого раствора InGaAsP, выращенного в области несмешиваемости (образец X2536): a — основная полоса, b — дополнительная полоса; T, К: 1 — 2, 2 — 77, 3 — 200. Спектры на рис. a и b нормированы на максимум сигнала.

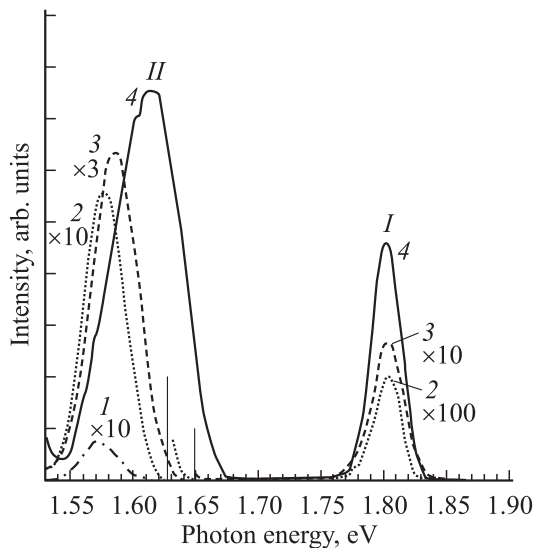


Рис. 3. Измеренные при температуре 77 К и разных уровнях возбуждения спектры ФЛ твердого раствора InGaAsP, выращенного в области несмешиваемости (образец X2536). Уровень возбуждения: 1 — 0,05, 2 — 0,2, 3 — 0,5, 4 — 2,5 кВт/см². Цифрами I и II обозначены соответственно основная и дополнительная полосы.

энергий при увеличении температуры. Такое уширение полосы свойственно краевому излучению, поскольку происходит вследствие температурного изменения распределения свободных носителей в зонах. Следует отметить, что со стороны высоких энергий спад спектров отклоняется от распределения Максвелла. Кроме того, ширина основной полосы несколько превышает теоретические оценки. Подобные факты свидетельствуют о флуктуациях состава твердого раствора, как показано в работе [1].

Аналогичное поведение в зависимости от температуры демонстрирует и дополнительная полоса. Как видно из рис. 2, б, при увеличении температуры происходит такое же асимметричное уширение полосы со стороны высоких энергий, какое наблюдается в случае основного пика. Это позволяет сделать заключение о том, что дополнительная полоса тоже обусловлена межзонными излучательными переходами. Следовательно, внутри слоя InGaAsP присутствуют два твердых раствора с разными составами и запрещенными зонами. Однако в отличие от основной полосы максимум дополнительного пика сдвигается в сторону высоких энергий при увеличении уровня возбуждения, что показано на рис. 3. При этом интегральная интенсивность дополнительной полосы возрастает медленнее, чем основной. В случае некоторых образцов можно даже наблюдать, как при достаточно больших уровнях возбуждения в их спектрах вместо двух отчетливо различимых полос остается широкая основная полоса с „хвостом“, сильно затянутым в область низких энергий, т.е. происходит насыщение интенсивности дополнительного пика. При использу-

емых в эксперименте уровнях возбуждения такая ситуация может иметь место, если только домены узкозонного материала имеют квантовые размеры. К такому выводу приводят следующие рассуждения.

Как известно, уменьшение квантовой эффективности люминесценции в двойных гетероструктурах на основе твердых растворов InGaAsP, происходящее при увеличении уровня возбуждения, связывают с оже-рекомбинацией, которая начинает конкурировать с излучательным каналом рекомбинации [11,12]. Простые оценочные расчеты показывают, что скорость оже-рекомбинации ($G_A = Rn^3$) становится сравнимой со скоростью межзонной излучательной рекомбинации ($G_r = Bn^2$) [11] при значениях концентрации неравновесных носителей заряда $n \approx 10^{20}$ см⁻³ (300 К) для нелегированных твердых растворов InGaAsP с шириной запрещенной зоны 1.2–1.9 эВ. Для оценок нами использовались значения коэффициентов оже-рекомбинации R и излучательной рекомбинации B в объемном материале, приведенные в работах [11–15]. Учитывая сказанное выше, можно оценить уровень возбуждения, при котором реализуется описанная ситуация, объясняющая насыщение интенсивности полосы фотолюминесценции. Поскольку в стационарном состоянии темп генерации неравновесных носителей можно считать равным темпу рекомбинации при условии, что концентрация неравновесных носителей значительно превышает ее равновесное значение ($n \gg n_0$), справедливо следующее соотношение:

$$n \cdot V \cdot 1/\tau = I_0(1 - \exp(-\alpha \cdot d)) \cdot S_0, \quad (1)$$

где n — концентрация неравновесных носителей, $V = S_0 \cdot d$ — объем засвеченного материала, τ — полное время жизни носителей заряда ($1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_A$, $\tau_r = 1/Bn$ и $\tau_A = 1/Rn^2$), I_0 — интенсивность возбуждающего излучения, α — коэффициент поглощения, d — толщина слоя, S_0 — площадь пятна засветки. В рассматриваемом случае, когда $G_r = G_A$, что соответствует $n \approx 10^{20}$ см⁻³, время излучательной рекомбинации τ_r и время безызлучательной оже-рекомбинации τ_A равны. При дальнейшем возрастании концентрации неравновесных носителей оже-рекомбинация будет преобладать. Используя типичные значения параметров полупроводников $R \approx 10^{-30} - 10^{-31}$ см⁶сек⁻¹ [11–15], $\alpha \approx 10^5$ см⁻¹ [16,17] и экспериментальное значение $d \approx 0.5$ мкм, получаем, что значение I_0 , при котором начинается насыщение интенсивности полосы краевого излучения в спектре ФЛ объемного полупроводника, должно составлять приблизительно $10^{24} - 10^{25}$ см⁻²с⁻¹. Максимальный уровень возбуждения P , используемый нами в экспериментах, составлял 8 кВт/см², что позволяет определить интенсивность возбуждения для аргонового лазера с длиной волны $\lambda = 488$ нм и соответственно энергией фотонов $E = 2.54$ эВ, как $I'_0 = P/E \approx 10^{22}$ см⁻²с⁻¹. Это значение меньше величины I_0 , полученной из выражения 1, в 10^3 раз, откуда следует, что при наших условиях эксперимента невозможно наблюдать насыщение интенсивности полосы

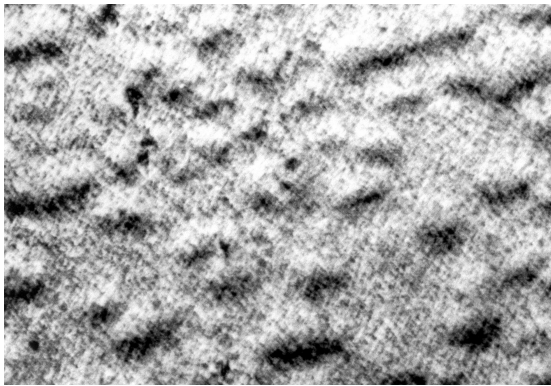


Рис. 4. Темнопольное ПЭМ-изображение ($g = 220$) планарного сечения (001) слоя твердого раствора InGaAsP, выращенного в области несмешиваемости (образец X2536).

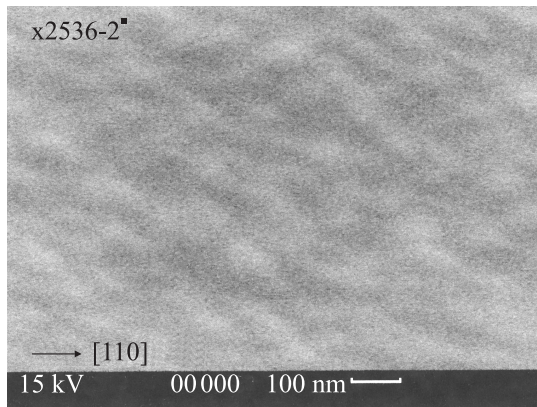


Рис. 5. Полученное на СЭМ-изображение поверхности слоя твердого раствора InGaAsP, выращенного в области несмешиваемости (образец X2536). Угол поворота образца вокруг оси [110] составляет 20° .

межзонного излучения от объемного полупроводника материала. Если же предположить, что дополнительная полоса обусловлена излучательными переходами в квантоворазмерных доменах, тогда насыщение ее интенсивности можно объяснить быстрым заполнением неравновесными носителями всех разрешенных состояний, которых в квантоворазмерном домене гораздо меньше, чем в объемном полупроводнике. Это предположение хорошо согласуется с наблюдаемым спектральным сдвигом максимума дополнительной полосы при увеличении уровня возбуждения. Присутствие квантово-размерных доменов в слоях твердых растворов InGaAsP, выращенных в области несмешиваемости, подтверждается данными о структурных свойствах таких слоев.

На рис. 4 представлено ПЭМ-изображение исследуемого слоя InGaAsP, полученного в рефлексе 220 при подготовке образца в планарной геометрии. На изображении присутствует мелкомасштабная модуляция интенсивности в направлениях [100] и [010] с характерным периодом 10 нм. В литературе [3,4] такой тип контраста

связывают с модуляцией параметра решетки, а значит, и состава твердого раствора, поскольку распределение контраста на изображении в рефлексе 220 отражает распределение напряжений в образце. Другими словами, слой состоит из чередующихся доменов с разными составами и параметрами решетки твердого раствора. Расстояния, на которых происходит изменение свойств твердого раствора, позволяют рассматривать домены как квантово-размерные объекты. Наличие квантово-размерных доменов внутри исследуемого слоя объясняет наблюдаемое поведение дополнительной полосы в его спектре ФЛ при увеличении уровня возбуждения. То, что основная полоса не меняет своего положения и не демонстрирует насыщения интенсивности при увеличении уровня возбуждения, говорит о присутствии широкозонного твердого раствора внутри слоя не только в виде квантово-размерных доменов, но и в виде объемного материала. Это заключение не входит в противоречие с данными ПЭМ, поскольку изображение получено от тонкой верхней части образца толщиной 50–100 нм и не дает полной информации о слое, толщина которого в целом составляет 300–500 нм.

Помимо периодического мелкомасштабного контраста на ПЭМ-изображении присутствует неперiodический крупномасштабный контраст в виде зерен с размерами около 100 нм. Изучение образца на СЭМ показало наличие рельефа такого же типа на поверхности исследуемого слоя, как видно из рис. 5. Это позволяет предположить, что контраст в виде зерен на ПЭМ-изображении обусловлен рельефом на поверхности слоя. Однако природа крупномасштабного контраста окончательно не выяснена, поэтому возможны и другие причины, дающие вклад в формирование этого контраста. Тем не менее в результате выполненных исследований установлено, что особенности в спектрах ФЛ эпитаксиальных пленок InGaAsP, выращенных в области несмешиваемости на подложках GaAs(001), связаны именно с мелкомасштабным контрастом на их ПЭМ-изображениях.

Исследуемые в данной работе эпитаксиальные пленки твердых растворов InGaAsP с составами, лежащими за пределами области несмешиваемости, имеют характеристики однородных твердых растворов. Такие слои содержат в спектрах ФЛ единственную полосу, соответствующую по положению максимума предполагаемому составу твердого раствора. Анализ формы спектров показал, что со стороны высоких энергией полосы весьма точно описываются распределением Максвелла. Величины смещений максимумов полос при возрастании температуры от 77 до 300 К сопоставлены с экспериментальными данными, приведенными в работе [10] для спектров ФЛ однородных твердых растворов InGaAsP на подложках GaAs(001). При увеличении уровня возбуждения положения максимумов пиков не меняются. Эти характеристики говорят о том, что мы наблюдаем краевое излучение. На ПЭМ-изображениях слоев, полученных за пределами области несмешиваемости,

присутствуют лишь неупорядоченные флуктуации в распределении контраста, что говорит об отсутствии периодической модуляции состава твердого раствора в данных слоях.

4. Заключение

Сопоставление оптических и структурных свойств твердых растворов InGaAsP, полученных на подложках GaAs(001) и находящихся при выбранных условиях роста в области несмешиваемости, доказывает, что особенности в спектрах ФЛ таких слоев вызваны наличием в них периодической структуры, состоящей из чередующихся наноразмерных доменов с двумя разными составами, запрещенными зонами и параметрами решетки твердого раствора. Область составов, в которой наблюдается рост доменных структур, а также их тип и параметры хорошо согласуются с результатами теории неустойчивости полупроводниковых твердых растворов [15–19]. Из этого мы заключили, что причиной формирования наноструктур является распад неустойчивых твердых растворов.

Работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ 01-02-17842 и INTAS N 0175wp.

Список литературы

- [1] S. Mukai, J. Appl. Phys., **54**, 2635 (1983).
- [2] E. Kuphal, J. Cryst. Growth, **67**, 441 (1984).
- [3] O. Ueda, S. Isozumi, S. Komiya. Jap. J. Appl. Phys., **23**, L241 (1984).
- [4] A.G. Norman, G.R. Booker. J. Appl. Phys., **57**, 4715 (1985).
- [5] Н.А. Берг, Л.С. Вавилова, И.П. Ипатова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, А.А. Ситникова, И.С. Тарасов, В.А. Шукин. ФТП, **33**, 544 (1999).
- [6] Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, Д.А. Лившиц, А.В. Лютецкий, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, Г.В. Скрынников, И.С. Тарасов. ФТП, **34**, 325 (2000).
- [7] Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, И.С. Тарасов. ФТП, **34**, 1307 (2000).
- [8] В.Н. Неведомский, Н.А. Берг, А.В. Мурашова, А.А. Ситникова, И.С. Тарасов. *18-я Росс. конф. по электронной микроскопии ЭМ'2000 (Черноголовка, Россия, 2000) с. 60.*
- [9] A. Knauer, G. Erbert, S. Gramlich, A. Oster, E. Richter, U. Zeimer, M. Weyers. J. Electron. Mater., **24**, 1655 (1995).
- [10] S. Mukai, M. Matsuzaki, J. Shimada. Jap. J. Appl. Phys., **19**, L505 (1980).
- [11] Д.З. Гарбузов, В.В. Агаев, З.Н. Соколова, В.Б. Халфин, В.П. Чалый. ФТП, **18**, 1069 (1984).
- [12] Д.З. Гарбузов, В.П. Чалый, А.Е. Свелокузов, В.Б. Халфин, А.Л. Тер-Мартirosян. ФТП, **22**, 657 (1988).
- [13] V.P. Varshni. Phys. Status Solidi, **19**, 459 (1967).
- [14] V.P. Varshni. Phys. Status Solidi, **20**, 9 (1967).
- [15] Д.З. Гарбузов, В.Б. Халфин. Препринт № 652 ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1980.
- [16] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника* (М., Мир, 1976) с. 61.

- [17] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1, с. 49.
- [18] B. DeCremoux, P. Hirth, J. Ricciardi. Inst. Phys. Conf. Ser., **56**, 115 (1981).
- [19] G.B. Stringfellow. J. Cryst. Growth, **58**, 194 (1982).
- [20] K. Onabe. Jap. J. Appl. Phys., **21**, 797, L323 (1982).
- [21] И.П. Ипатова, В.Г. Малышкин, А.Ю. Маслов, В.А. Шукин. ФТП, **27**, 285 (1993).
- [22] V.A. Shchukin, A.N. Starodubtsev. *Extended abstracts 26th Int. Symp. on compound semiconductors* (Berlin, Germany, 1999), abstract WeP-5.

Редактор Л.В. Беляков

Optical and structural properties of InGaAsP alloys grown by MOVPE on (001)GaAs substrates in the immiscibility gap

L.S. Vavilova, D.A. Vinokurov, V.A. Kapitonov, A.V. Murashova, V.N. Nevedomskiy, N.K. Poletaev, A.A. Sitnikova, I.S. Tarasov, V.V. Shamakhov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Optical and structural properties of InGaAsP grown at temperature 600°C on (001)GaAs substrates by MOVPE are investigated. InGaAsP layers with compositions corresponding to immiscibility gap have two peaks in their photoluminescence spectra: the main and additional ones. It has been established that both peaks occur due to band-to-band radiative transitions, i. e. inside the layer there are two alloys with different compositions and the band-gap energies. It has been shown that the additional peak shift to a higher energy with increasing excitation intensity is caused by the quantum size of domains with appropriate alloy composition. This conclusion is consistent with the transmission electron microscopy data because the study of such samples images has shown the presence of periodical structure consisting of alternating domains with different alloy compositions. The alternation of domains takes place along [100] and [010] directions with a characteristic period of 10 nm.