

## Самоорганизующиеся наногетероструктуры в твердых растворах InGaAsP

© Л.С. Вавилова, А.В. Иванова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, И.С. Тарасов, И.Н. Арсентьев, Н.А. Берт, Ю.Г. Мусихин, Н.А. Пихтин, Н.Н. Фалеев

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

(Получена 15 декабря 1997 г. Принята к печати 24 декабря 1997 г.)

Исследованы фотолюминесцентные и микрорентгеноструктурные свойства эпитаксиальных слоев твердых растворов InGaAsP, изопериодических с подложками InP(100) и GaAs(100), полученных в области несмешиваемости и спиноподального распада. Показано хорошее согласие экспериментальных результатов с теоретической моделью спиноподального распада. Определены границы области существования двух твердых фаз различного состава в эпитаксиальных слоях твердых растворов InGaAsP, изопериодических с подложками InP и GaAs. Получена периодическая наногетероструктура в эпитаксиальном слое твердых растворов InGaAsP с периодом повторения  $650 \pm 30 \text{ \AA}$  в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

В последнее время исследования в области физики полупроводниковых гетероструктур привели к возникновению самостоятельного направления — физики наногетероструктур. Поэтому экспериментальные и теоретические исследования физических явлений, открывающих новые возможности получения периодических наногетероструктур, являются актуальными.

Существует ряд теоретических работ, посвященных исследованию эффекта спиноподального распада в области несмешиваемости многокомпонентных твердых растворов [1–4]. Одновременно с этим имеется экспериментальное подтверждение существования эффекта распада многокомпонентных твердых растворов в области несмешиваемости [5–9] и образования промодулированного по составу твердой фазы полупроводникового материала [10].

В настоящей работе мы провели экспериментальное исследование эпитаксиальных четверных твердых растворов InGaAsP, полученных в области несмешиваемости и спиноподального распада, с целью их исследования и использования для получения самоорганизующихся периодических гетероструктур.

В экспериментальных работах, посвященных исследованию процессов эпитаксиального осаждения четверных твердых растворов InGaAsP, показана возможность получения абсолютно стабильных твердых растворов, изопериодических с InP и GaAs [11,12], и разработки на их основе высокоэффективных оптоэлектронных приборов [13–15]. В то же время имеются экспериментальные данные, указывающие на неустойчивость твердых растворов в области несмешиваемости в некотором интервале температур и составов [5–10], что затрудняет рост однородных монокристаллических эпитаксиальных слоев. Наблюдаемая нестабильность твердых растворов объясняется спиноподальным распадом четверного твердого раствора на две твердые фазы. Это явление изучалось во многих теоретических работах [1–4], где было показано, что области несмешиваемости и спиноподального распада четверных твердых растворов ограничены кривыми типа концентрических окружностей или эллипсов, форма и границы которых зависят от теоретической модели,

приближений и граничных условий, используемых при расчете. За границами области несмешиваемости лежат абсолютно стабильные твердые растворы. Между кривыми несмешиваемости и спиноподального распада лежат метастабильные твердые растворы, и внутри области спиноподального распада находятся абсолютно нестабильные твердые растворы. Общая тенденция состоит в том, что области несмешиваемости и спиноподального распада расширяются с понижением температуры. Для рабочих температур эпитаксиального осаждения твердых растворов InGaAsP (900–1000 К) область спиноподального распада охватывает значительную часть твердых растворов InGaAsP, изопериодических с InP и GaAs. Именно эти теоретические предпосылки инициировали наши исследования свойств эпитаксиальных четверных твердых растворов не только с целью исключения явления распада, но и с целью исследования возможности получения самоорганизующихся периодических наногетероструктур твердых растворов InGaAsP [16–18].

В настоящей работе мы предприняли целенаправленную попытку исследовать свойства четверных твердых растворов InGaAsP, изопериодических с подложками InP и GaAs. В областях несмешиваемости и спиноподального распада. Эпитаксиальные слои твердых растворов InGaAsP изготавливались на подложках InP(100) и GaAs(100) методом жидкостной эпитаксии при температурах 800–1000 К. Особое внимание уделялось поиску технологических условий, способствующих нестабильному осаждению эпитаксиальных слоев. Свойства полученных эпитаксиальных слоев твердых растворов InGaAsP исследовались методами фотолюминесценции, рентгеновской дифракции и электронной просвечивающей микроскопии.

### Экспериментальные результаты

а) *Фотолюминесцентные свойства.* Фотолюминесцентные свойства образцов четверных твердых растворов исследовались по стандартной методике на установке с синхронным детектированием, с управлением

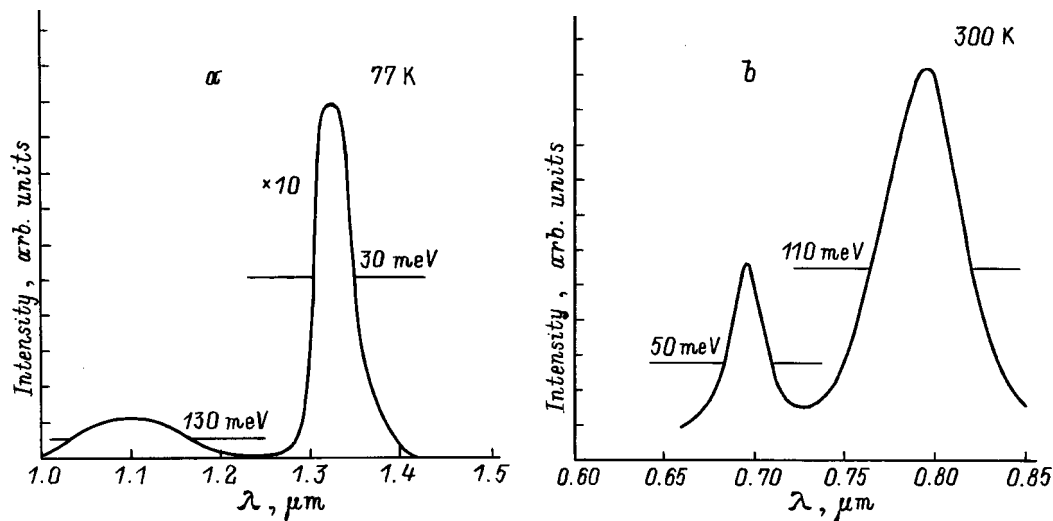


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции эпитаксиального слоя InGaAsP, полученного в области несмешиваемости четверных твердых растворов на подложке InP (100) (a) и GaAs (100) (b).

и выводом информации через персональный компьютер. Исследования проводились при температурах 300 и 77 К. Уровень возбуждения варьировался в пределах  $10\text{--}10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, для чего использовались He-Ne- и Ar<sup>+</sup>-лазеры.

Характерный спектр фотолюминесценции четверных твердых растворов InGaAsP, изопериодических с InP и GaAs, полученных в области несмешиваемости, состоял из двух полос люминесценции (рис. 1, a, b). Полоса в спектрах люминесценции находящаяся ближе к соответствующему тройному изопериодическому твердому раствору (In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As и In<sub>0.47</sub>Ga<sub>0.53</sub>P), являлась основной по интенсивности и сохранялась в спектрах люминесценции независимо от выбранного состава жидкой (твердой) фазы расчетного твердого раствора. Между основной полосой в спектрах люминесценции и соответствующим бинарным соединением (InP и GaAs) присутствовала, как правило, вторая полоса люминесценции с меньшей интенсивностью и большей полушириной. При этом она наблюдалась при температурах 300 и 77 К в образцах, полученных на подложках GaAs, и только при температуре 77 К в образцах, полученных на подложках InP. Это связано с возникающей особенностью строения зонной структуры эпитаксиального слоя четверного твердого раствора, полученного в области спинодального распада: для образцов на подложках GaAs дополнительная полоса излучения обладает минимальной шириной запрещенной зоны, что способствует ее выявлению при фотовозбуждении, в отличие от образцов на подложках InP, где минимальной шириной запрещенной зоны обладает основная полоса люминесценции.

Исследования интенсивности полос в спектрах фотолюминесценции от уровня возбуждения продемонстрировали монотонную зависимость, одинаковую для основной и дополнительной полос люминесценции, что сильно снижает вероятность примесного происхождения

дополнительной полосы излучения. Исследования температурных зависимостей спектров люминесценции также не выявили особенностей, не характерных для спектров фотолюминесценции, содержащих одну основную полосу люминесценции.

Исследуя фотолюминесцентные спектры образцов четверных твердых растворов, изопериодических с подложками InP и GaAs, удалось получить следующие зависимости длин волн максимумов пиков излучения для основной и дополнительной полос люминесценции (рис. 2, a, b). Для описания твердых растворов InGaAsP/InP и InGaAsP/GaAs неудобно использовать состав твердой фазы в качестве их характеристики, как это делается в непрерывном ряду твердых растворов, поскольку мы предполагали наличие областей спинодального распада. Поэтому в качестве такой характеристики мы выбрали состав жидкой фазы, из которой выращивались эпитаксиальные слои. Из приведенных на рис. 2 данных видно существование непрерывных областей четверных твердых растворов, для которых характерно наличие двух полос излучения в спектрах фотолюминесценции. Границы этих областей (указанные стрелками) удовлетворительно совпадают с расчетными областями нестабильных твердых растворов InGaAsP в диапазоне температур 800–1000 К.

Нами также исследовались спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев твердых растворов InGaAsP/GaAs в зависимости от их толщины. Исследуемые образцы были выращены на подложках GaAs (100) из жидких фаз одинакового состава в области неустойчивых твердых растворов. Результаты этих исследований представлены на рис. 3. Эпитаксиальные слои с толщиной 100–1000 Å имеют одну полосу в спектрах фотолюминесценции. Эпитаксиальные слои с толщиной 1000–4000 Å имеют две полосы в спектрах фотолюминесценции. Дальнейшее увеличение толщины эпитакси-

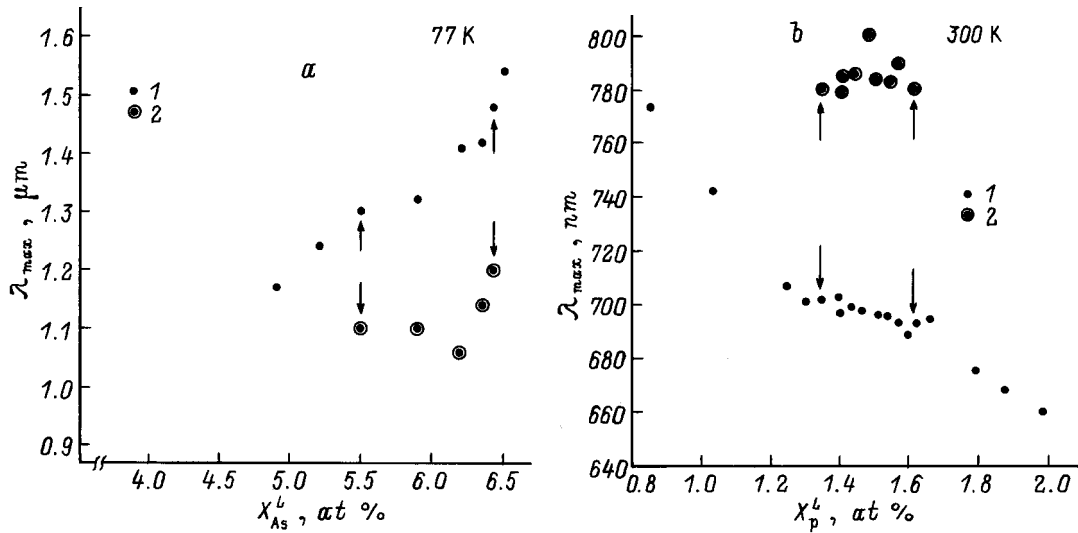


Рис. 2. Зависимость длины волны максимума основной (1) и дополнительной (2) полос фотолуминесценции твердых растворов InGaAsP от состава жидких фаз, из которых были выращены твердые растворы на подложках InP (100) (а) и GaAs (100) (б).

ального слоя ведет к уменьшению квантовой эффективности. Полученная зависимость свидетельствует о том, что эффекты дестабилизации состава твердых растворов начинают проявляться с некоторой толщины эпитаксиального слоя и усиливаются по мере ее увеличения. При толщине более 5000 Å ухудшается качество поверхности (увеличивается количество дефектов, отсутствует зеркальность и появляется матовость), наблюдается частичное или полное несдергивание раствора–расплава с поверхности выращенного эпитаксиального слоя. Аналогичные явления наблюдались и в спектрах фотолуминесценции четверных твердых растворов InGaAsP различной толщины, выращенных в области несмешиваемости

на подложках InP (100), и феноменологически описаны в статье [11].

б) Рентгеноструктурный анализ. Нами был проведен микрорентгеноструктурный анализ свойств четверных твердых растворов InGaAsP, изопериодических с InP и GaAs, в спектрах фотолуминесценции которых присутствовали две полосы излучения. Микрорентгеноструктурный анализ образцов проводился на двухкристалльном рентгеновском дифракционном спектрометре по стандартной методике. В спектрах рентгеновской дифракции исследуемых образцов, характеризующих расхождение параметров решетки эпитаксиального слоя и подложки, были обнаружены характерные особенности. В отличие от спектра рентгеновской дифракции слоя стабильного твердого раствора, имеющего два пика, соответствующих отклику от подложки и эпитаксиального слоя, в полученных спектрах рентгеновской дифракции наблюдалось три пика: один от подложки InP (или GaAs) и два от слоя, что свидетельствует о наличии двух различных по параметру решетки составов твердой фазы в эпитаксиальных слоях твердых растворов InGaAsP, полученных в области несмешиваемости.

в) Просвечивающая электронная микроскопия. Исследования образцов эпитаксиальных слоев четверных твердых растворов InGaAsP с помощью просвечивающей электронной микроскопии проводились на приборе типа EM-420, работающем при ускоряющем напряжении 100 и 120 кВ. Основным методом исследования служил режим темного поля в отражении типа (200), который обеспечивает наибольшую чувствительность к химическому составу образца. Подготовка образцов "в плане" осуществлялась с применением традиционных процедур механического вышлифовывания лунки и последующего химического травления в HBr:K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1:1) до перфорации. Для исследования на просвечивающем электронном микроскопе выбирались образцы четверных твердых

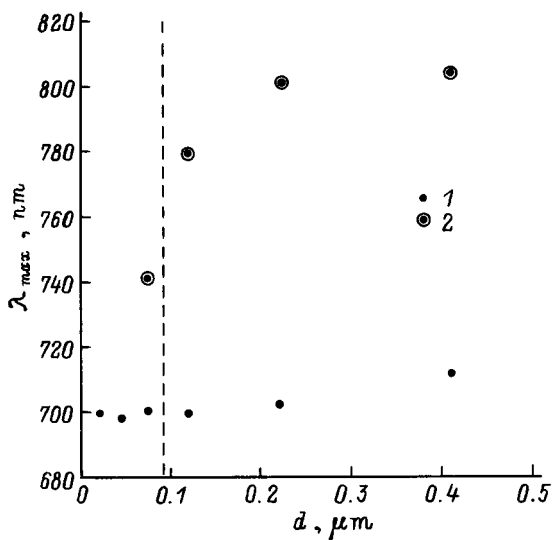
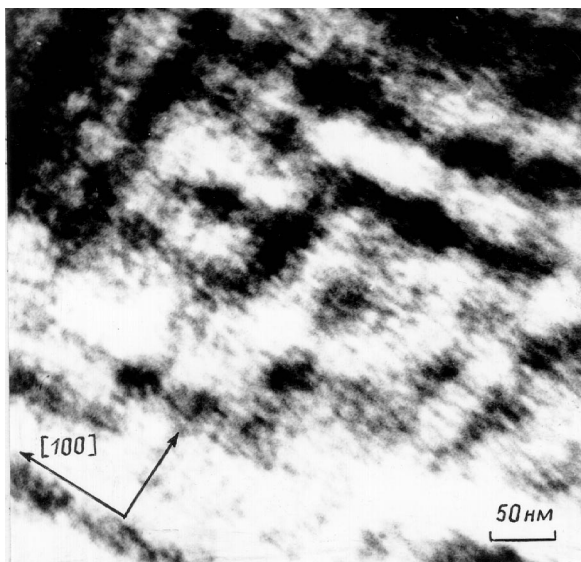


Рис. 3. Зависимость длины волны максимума основной (1) и дополнительной (2) полос фотолуминесценции твердых растворов InGaAsP/GaAs от толщины эпитаксиального слоя. T = 300 К.



**Рис. 4.** Изображение образца InGaAsP/InP в планарном сечении, полученное на просвечивающем электронном микроскопе EM-420.

растворов InGaAsP/InP с имеющимися характерными особенностями в спектрах фотолюминесценции и рентгеновской дифракции. На рис. 4 приведено электронно-микроскопическое изображение одного из исследуемых образцов. Планарный вид образца выявил периодически повторяющиеся во взаимно перпендикулярных направлениях [100] области с различным составом твердой фазы. Период распада, измеренный по изображению в темном поле с использованием рефлекса (200), составил  $650 \pm 30 \text{ \AA}$ . Одновременно с этим можно было наблюдать области с размерами до 120 нм.

Отсутствие резких, четких границ между темными и светлыми областями свидетельствует о наличии переходных слоев, что согласуется с широкой дополнительной полосой в спектре фотолюминесценции. Аналогичная картина была получена при исследовании подобных четверных твердых растворов InGaAsP/GaAs и также показала наличие структуры чередующихся твердых фаз в эпитаксиальных слоях с дополнительными полосами в спектрах фотолюминесценции и рентгеновской дифракции.

## Заключение

В результате проведенного комплексного исследования эпитаксиальных слоев четверных твердых растворов InGaAsP, изопериодических с InP и GaAs, полученных при технологических условиях, стимулирующих неустойчивость твердой фазы при температурах роста 800–1000 К, были получены следующие результаты.

а) В спектрах фотолюминесценции образцов четверных твердых растворов InGaAsP, изопериодических с InP и GaAs, полученных в области несмешиваемости,

присутствует дополнительная полоса люминесценции с достаточно большой полушириной  $\Delta h\nu \approx 100\text{--}150 \text{ мэВ}$ .

б) Области твердых растворов, в спектрах фотолюминесценции которых присутствует вторая дополнительная полоса, удовлетворительно согласуются с расчетными данными [3,4] для твердых растворов, изопериодических с InP и с GaAs.

в) В спектрах рентгеновской дифракции эпитаксиальных слоев твердых растворов InGaAsP, имеющих дополнительную полосу в спектрах фотолюминесценции, всегда также присутствует дополнительный пик, указывающий на наличие второй твердой фазы с параметром решетки, отличным от параметра решетки основного слоя.

г) Результаты исследований просвечивающей электронной микроскопии выявили наличие периодической структуры твердых фаз различного состава в эпитаксиальных слоях как в планарном, так и в поперечном разрезе.

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет нам говорить об их хорошем согласии с теоретической моделью возникновения эффекта спинопериодического распада в многокомпонентных твердых растворах и обосновать возможность получения периодических наногетероструктур с использованием этого эффекта.

Авторы благодарят за помощь А.В. Лютецкого, А.Л. Станкевича, а также И.П. Ипатову, Р.А. Сурису, В.А. Щукина за плодотворные обсуждения при подготовке статьи.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 97-02-18105).

## Список литературы

- [1] B. de Cremoux. *J. Physique*, **43**, C5-19 (1982).
- [2] G.B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **65**, 454 (1983).
- [3] И.П. Ипатова, В.Г. Малышкин, А.Ю. Маслов, В.А. Щукин. *ФТП*, **27**, 285 (1993).
- [4] I.P. Ipatova, V.G. Malyshin, V.A. Shchukin. *J. Appl. Phys.*, **74**, 7198 (1993).
- [5] P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, H. Launois. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 963 (1982).
- [6] O. Ueda, S. Isozumi, S. Komiyu. *Japan. J. Appl. Phys.*, **23**, L241 (1984).
- [7] A.G. Norman, G.R. Booker. *J. Appl. Phys.*, **57**, 4715 (1985).
- [8] N.G. Chu, S. Nakahara, K.E. Strege, W.D. Johnston. *J. Appl. Phys.*, **57**, 4610 (1985).
- [9] P. Roura, J. Bosch, S.A. Clark, F. Peiro, A. Cornet, J.R. Morante, R.H. Williams. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1310 (1996).
- [10] С.К. Максимов, Л.А. Бондаренко, А.С. Петров, В.В. Кузнецов. *ФТП*, **24**, 2, 628 (1982).
- [11] E. Kuphal. *J. Cryst. Growth*, **67**, 441 (1984).
- [12] N.A. Bert, A.I. Gorelenok, A.G. Dzigasov, S.G. Konnikov, T.B. Popova, I.S. Tarasov, V.K. Tibilov. *J. Cryst. Growth.*, **52**, 716 (1981).

- [13] М.А. Иванов, Ю.В. Ильин, Н.Д. Ильинская, Ю.А. Корсакова, А.Ю. Лешко, А.В. Лунев, А.В. Лютецкий, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, И.С. Тарасов. Письма ЖТФ, **21**, 70 (1995).
- [14] R.J. Nelson. Appl. Phys. Lett., **35**, 654 (1979).
- [15] Ж.И. Алфёров, И.Н. Арсентьев, Л.С. Вавилова, Д.З. Гарбузов, В.В. Красовский, А.В. Тикунов, В.П. Чалый. ФТП, **19**, 1115 (1985).
- [16] И.С. Тарасов, Н.А. Пихтин, А.В. Мурашова, А.В. Лютецкий, А.Ю. Лешко, М.А. Иванов, Н.А. Берг, Ж.И. Алфёров. 2-я Рос. конф. по физике полупроводников РКФП'96 (Зеленогорск, 26 февраля–1 марта 1996). т. 1. с. 40.
- [17] I.S. Tarasov, L.S. Vavilova, N.I. Katsavets, A.V. Lyutetskiy, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, N.A. Bert, Zh.I. Alferov. *Abstracts Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology* (St. Petersburg, Russia, 24–28 June 1996) p. 362.
- [18] I.S. Tarasov, L.S. Vavilova, I.P. Ipatova, A.V. Lyutetskiy, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, V.A. Shchukin, Zh.I. Alferov. *Proc. 23rd Int. Symp. Compound Semiconductors ISCS-23* (St. Petersburg, Russia, 23–27 September 1996) p. 117.

Редактор В.В. Чалдышев

### Self-organized nanoheterostructures in InGaAsP solid solutions

L.S. Vavilova, A.V. Ivanova, V.A. Kapitonov,  
A.V. Murashova, I.S. Tarasov, I.N. Arsent'ev, N.A. Bert,  
Yu.G. Musikhin, N.A. Pikhtin, N.N. Faleev

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

**Abstract** Photoluminescence and electromicroscopic properties of epitaxial layers grown in the immiscibility and spinodal decay region of InGaAsP solid solutions, the lattices being matched up to InP (100) and GaAs (100) substrates have been investigated. Good agreement of experimental results with a theoretical model of spinodal decomposition has been shown. The region of two solid phases with different composition in epitaxial layers of InGaAsP solid solutions lattice matched up to InP and GaAs substrates have been determined. An isoperiodical nanoheterostructure with  $(650 \pm 30 \text{ \AA})$  period in two reciprocally perpendicular directions in epitaxial layer of InGaAsP solid solutions has been obtained.

E-mail: tarasov@hpld.ioffe.rssi.ru