

Особенности эпитаксиального осаждения твердых растворов InGaAsP в области неустойчивости

© Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, И.С. Тарасов[†]

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

(Получена 17 мая 2000 г. Принята к печати 18 мая 2000 г.)

Исследованы особенности эпитаксиального осаждения из жидкой фазы твердых растворов InGaAsP, изопериодических с подложками GaAs (001), в области неустойчивости. Установлено, что на начальном этапе осаждения (в течение 1–2 с) растут тонкие (до 0.15 мкм) планарные слои однородных твердых растворов InGaAsP. Этому способствует большое переохлаждение расплава (на 10–15 °С) и, следовательно, большие скорости роста. Далее рост замедляется, и начинается формирование естественной наногетероструктуры вследствие распада твердого раствора. Формирование наногетероструктуры, состоящей из доменов твердых растворов различного состава с разными постоянными решетками, сопровождается возникновением на поверхности образца волнистого рельефа, амплитуда которого увеличивается по мере роста слоя. Толщина слоев твердых растворов InGaAsP, содержащих наногетероструктуру, ограничена величиной 0.5 мкм при используемых технологических условиях.

Введение

Теоретически [1–7] и экспериментально [8–11] установлено, что в определенных интервалах температур и составов однородные твердые растворы InGaAsP оказываются неустойчивыми и распадаются на периодические структуры с модулированным составом. Распад твердых растворов происходит вследствие того, что модулированный по составу твердый раствор обладает меньшей свободной энергией, чем однородный.

В наших предыдущих работах, выращивая твердые растворы InGaAsP в области неустойчивости, мы получали структуры с модулированным составом и изучали их свойства. Исследования таких структур при помощи просвечивающей электронной микроскопии [12,13], фото- и электролюминесценции [14] показали, что они представляют собой периодически чередующиеся в направлениях наилегчайшего сжатия кристалла [100] и [010] домены двух твердых растворов различного состава с разными ширинами запрещенных зон (E_{g1} и E_{g2}) и параметрами решеток (a_1 и a_2). Поэтому спектры фото- и электролюминесценции таких структур имеют коротковолновую и длинноволновую полосы, соответствующие излучательной рекомбинации в двух разных типах доменов. Размеры доменов составляли 200–600 Å для различных структур. Сопоставление результатов экспериментальных исследований с теоретическими данными [13] позволило заключить, что в наших образцах мы с большой вероятностью наблюдали распад твердых растворов InGaAsP. В результате этого явления и получают описанные выше естественные наногетероструктуры, которые в дальнейшем будем называть спонтанно формирующимися периодическими (СФП) InGaAsP-структурами. Схематически такая структура представлена на рис. 1.

В настоящей работе мы исследовали особенности роста СФП InGaAsP-структур в различных технологических условиях и провели сравнение с ростом однород-

ных твердых растворов InGaAsP за пределами области неустойчивости.

Экспериментальные образцы

Эпитаксиальные слои твердых растворов InGaAsP были получены методом жидкофазной эпитаксии на подложках GaAs (001). Твердые растворы InGaAsP выращивались как в области неустойчивости, так и за ее пределами. При используемой в данной работе температуре роста (750 °С) неустойчивыми являются те изопериодические с GaAs твердые растворы $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$, составы которых соответствуют интервалам $x = 0.6–0.82$ и $y = 0.95–0.48$. Экспериментальный образец с эпитаксиальным слоем InGaAsP, выращенным в области неустойчивости, схематически представлен на рис. 1. Выращивание экспериментальных образцов осуществлялось в графитовой лодочке сдвигового типа методом принудительного охлаждения. При этом использовались скорости охлаждения $V_c = 0.8$ и $2.0^\circ\text{C}/\text{мин}$. Можно отметить, что существенного влияния на процессы роста твердых растворов InGaAsP такое различие в скоростях охлаждения не вносило.

Рост слоев InGaAsP исследовался в различных технологических режимах. Варьировались время роста слоя

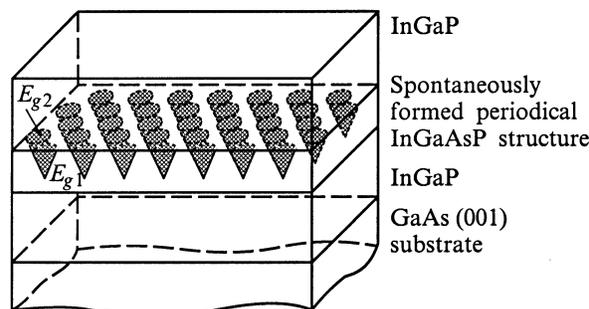


Рис. 1. Экспериментальный образец.

[†] Факс: (812) 247 80 38
E-mail: tarasov@hpld.ioffe.rssi.ru

(t_G) и переохлаждение расплава (ΔT), из которого выращивался слой. Переохлаждение расплава $\Delta T = T^L - T_G$ (температура ликвидуса жидкой фазы T^L была одинаковой для всех технологических процессов и составляла 760°C , T_G — температура начала роста слоя) изменялось от 1 до 15°C при фиксированных скорости охлаждения расплава и времени роста слоя. В другой экспериментальной серии изменялось время роста слоя при прочих фиксированных параметрах.

Дальнейшие исследования полученных образцов проводились с помощью фотOLUMИнесцентной методики и сканирующего электронного микроскопа CamScan S4-90FE. Микроскоп применялся для исследования поверхности и сколов образцов, лежащих в одной из плоскостей (110). Сколы 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.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В области неустойчивости нами изучался рост твердых растворов InGaAsP из трех различных жидких фаз. Эпитаксиальные слои толщиной более $0.2\ \mu\text{м}$ содержали СФП InGaAsP-структуры, состоящие из доменов двух твердых растворов, и имели в спектрах фотOLUMИнесценции (ФЛ) при комнатной и азотной температурах две полосы излучения. При $300\ \text{K}$ максимумы коротковолновых полос лежали вблизи длин волн 0.70 , 0.72 и $0.76\ \mu\text{м}$ (для трех разных структур), а максимумы длинноволновых полос — вблизи 0.78 , 0.82 и $0.85\ \mu\text{м}$ соответственно.

За пределами области неустойчивости изучался рост однородного твердого раствора $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.68}\text{P}_{0.32}$. В спектре ФЛ этого твердого раствора при комнатной и азотной температурах наблюдалась единственная полоса излучения, которая при $300\ \text{K}$ имела максимум на длине волны $0.8\ \mu\text{м}$. Полуширина линии составляла $70\ \text{мЭВ}$, что говорит об отсутствии градиента состава в слое.

Основной особенностью твердых растворов InGaAsP, выращенных в области неустойчивости, было ограничение по толщине эпитаксиального слоя. Максимальная толщина $\sim 0.5\ \mu\text{м}$ достигалась при переохлаждении расплава на $\Delta T = 5\text{--}15^\circ\text{C}$ и временах роста слоя $t_G = 10\text{--}20\ \text{с}$. При достижении толщины слоя $\sim 0.5\ \mu\text{м}$ дальнейшее увеличение времени его роста приводило к несдергиванию расплава с поверхности образца. Рост из насыщенных жидких фаз не позволил получить более толстые слои.

В процессе выращивания однородного твердого раствора $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.68}\text{P}_{0.32}$ подобных трудностей не наблюдалось. Увеличение времени роста слоя позволяло получать все более толстые слои, поверхность которых оставалась зеркальной. Так, из переохлажденной на 10°C жидкой фазы за $80\ \text{с}$ вырос слой однородного твердого раствора $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.68}\text{P}_{0.32}$ толщиной $1.6\ \mu\text{м}$.

Исследуя причины, вызывающие ограничение толщины слоев твердых растворов InGaAsP в области неустойчивости, мы изучали сколы и поверхность экспериментальных образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа. Оказалось, что слои, содержащие СФП InGaAsP-структуры, — не планарные, их поверхность — не плоская, имеет волнистый рельеф.

Сделанное заключение проиллюстрировано полученными в электронном микроскопе фотографиями (рис. 2), на которых изображены сколы нескольких экспериментальных образцов. Экспериментальные образцы представляли собой многослойную структуру, состоящую из подложки GaAs (001), буферного слоя InGaP, исследуемого слоя твердого раствора InGaAsP и верхнего слоя InGaP, используемого для лучшего наблюдения верхней границы предыдущего слоя. Данная серия фотографий приведена для твердого раствора InGaAsP, в спектре

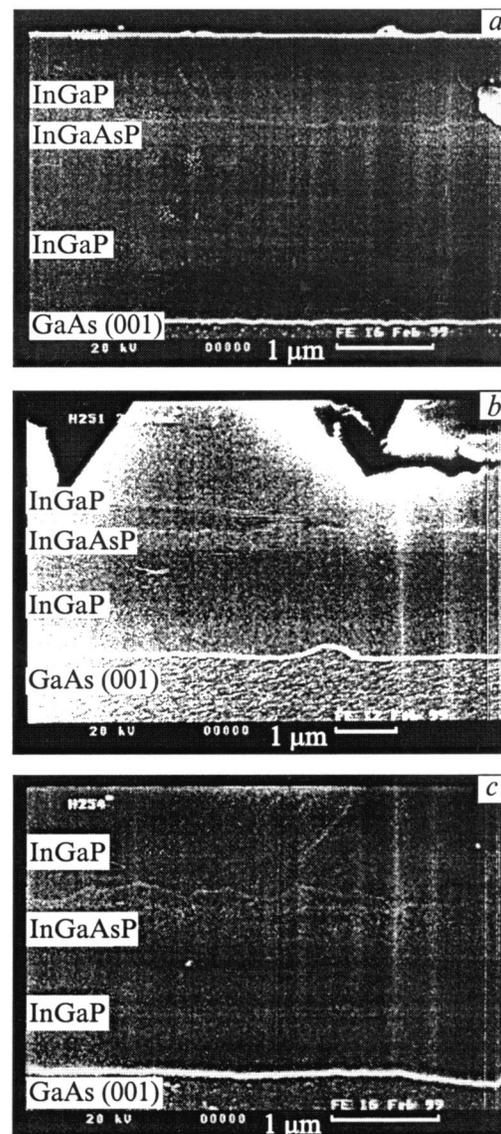


Рис. 2. Фотографии сколов экспериментальных образцов, полученных на сканирующем электронном микроскопе. Время роста слоев InGaAsP: *a* — $10\ \text{с}$, *b* — $30\ \text{с}$, *c* — $10\ \text{мин}$.

ФЛ которого при температуре 300 К коротковолновая полоса имеет максимум на длине волны 0.76 мкм, а длинноволновая — 0.85 мкм. В этих образцах рост слоев InGaAsP начинался при температуре $T_G = 754^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 6^\circ\text{C}$) и происходил при скорости охлаждения $V_c = 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение разного времени: $t_G = 10$ с (рис. 2, *a*), 30 с (рис. 2, *b*) и 10 мин (рис. 2, *c*). Как видно из рис. 2, с увеличением времени роста слоя InGaAsP практически не наблюдается увеличения его толщины, а его верхняя граница становится все более неровной, что затрудняет монокристаллический рост следующего слоя InGaP и в результате приводит к несдергиванию расплава с поверхности образца. Несдергивание расплава наблюдалось уже тогда, когда времена роста слоя InGaAsP превышали 20 с. Это хорошо видно из рис. 2, *b*, где в кадр попала большая часть верхнего слоя InGaP, который после стравливания индия с его поверхности выглядит, как набор пирамид.

Наиболее характерная поверхность эпитаксиальных слоев твердых растворов InGaAsP, выращенных в области неустойчивости, представлена на рис. 3. Показанный здесь образец был выращен без верхнего слоя InGaP. Рост твердого раствора InGaAsP начинался при температуре $T_G = 748^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 12^\circ\text{C}$) и происходил при скорости охлаждения $V_c = 0.8^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение $t_G = 5$ с. При комнатной температуре спектр фотолюминесценции полученного слоя InGaAsP имел две полосы излучения с максимумами на длинах волн 0.76 и 0.85 мкм. Из рис. 3 видно, что открытая поверхность слоя InGaAsP (толщиной 0.2 мкм) имеет волнистый рельеф в виде ямок и бугорков, размеры которых составляют несколько сотен нанометров. Такой же рельеф имеется и на сколах образцов (рис. 2). Кроме того, большинство слоев InGaAsP, выращенных в области неустойчивости, имеют на поверхности характерный рельеф в виде "сетки", линии которой расположены вдоль направлений [100] и [010]. Этот рельеф отчетливо виден на поверхности образца (рис. 3).

Следует отметить, что однородный твердый раствор $\text{In}_{0.21}\text{Ga}_{0.79}\text{As}_{0.68}\text{P}_{0.32}$, выращенный при любых используемых в данной работе технологических условиях, имел плоскую, зеркальную поверхность.

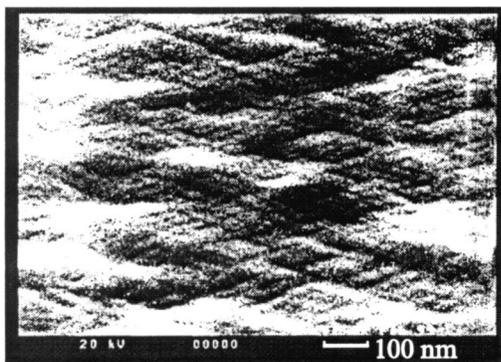


Рис. 3. Фотография в сканирующем электронном микроскопе поверхности эпитаксиального слоя InGaAsP, выращенного в области неустойчивости.

Объяснить возникновение рельефа на поверхности эпитаксиальных слоев InGaAsP, выращенных в области неустойчивости, можно следующим образом. Как отмечалось выше, СФП InGaAsP-структуры состоят из доменов двух твердых растворов с разными постоянными решетки (a_1 и a_2). По данным просвечивающей электронной микроскопии, различие в постоянных решетки двух доменов составляет $\sim 1\%$ для исследуемых структур. Таким образом, на поверхности растущего слоя имеются чередующиеся растянутые и сжатые области. Тогда, в соответствии с кинетической теорией распада твердых растворов [15], плоская поверхность может стать неустойчивой относительно макроскопического профиля. Возникновение макроскопического профиля сопровождается уменьшением упругой энергии СФП InGaAsP-структуры и, следовательно, при определенных условиях может быть энергетически выгодно для растущего слоя, несмотря на одновременное увеличение его поверхностной энергии. Амплитуда профиля будет возрастать по мере роста слоя. В реальных условиях на определенном этапе роста искривление поверхности становится достаточным для затруднения удаления с нее жидкой фазы, что и приводит к несдергиванию расплава с образца.

Возникновение рельефа также может быть связано с ростовыми особенностями на границе жидкость–(твердая фаза) (например, локальным подтравливанием уже выросшего слоя) в процессе выращивания твердого раствора, состоящего из доменов различного состава.

При исследовании особенностей роста твердых растворов InGaAsP в области неустойчивости нами была замечена еще одно обстоятельство. Оказывается, что определенные технологические условия позволяют вырастить тонкие (до 0.15 мкм) планарные слои твердых растворов InGaAsP даже в области неустойчивости. Такие слои имеют в спектрах ФЛ при комнатной и азотной температурах единственную (коротковолновую) узкую полосу излучения, поэтому их можно считать однородными твердыми растворами.

Однородные твердые растворы InGaAsP в области неустойчивости можно получить лишь на начальном этапе роста. При переохлаждении расплава на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ и временах роста слоя 1–2 с удавалось вырастить планарные слои однородных твердых растворов толщиной ~ 0.15 мкм. Дальнейшее увеличение времени роста слоя приводило к возникновению СФП InGaAsP-структуры со всеми характерными для нее особенностями. При малых переохлаждениях жидкой фазы в $1\text{--}3^\circ\text{C}$ на 5 с удавалось вырастить планарные слои однородных твердых растворов InGaAsP толщиной ~ 0.05 мкм. Увеличение времени роста слоя приводило к образованию СФП InGaAsP-структуры, причем несдергивание расплава с поверхности слоя начиналось при его толщине ~ 0.2 мкм. Последующее увеличение времени роста вело к подтравливанию выросшего слоя жидкой фазой. В результате такого травления оставался очень неравномерный по толщине, а иногда рваный, слой твердого раствора InGaAsP.

Итак, в области неустойчивости возможно получение слоев однородных твердых растворов InGaAsP лишь в

узком интервале технологических условий, а именно — при высоких скоростях роста слоя. Можно сказать, что рост слоя из сильно переохлажденного расплава ($\Delta T = 10\text{--}15^\circ\text{C}$) состоит из двух этапов. На первом этапе, при высоких скоростях роста слоя, удается получить однородный твердый раствор InGaAsP толщиной ~ 0.15 мкм за достаточно короткое время (1–2 с). Потом скорость роста слоя уменьшается, поскольку прилегающая к растущей поверхности область расплава обедняется атомами насыщающих компонент (Ga, As, P), и начинается образование СФП InGaAsP-структуры. В работе [15] показано, что высокие скорости роста препятствуют образованию СФП InGaAsP-структуры, поскольку слой формируется быстрее, чем в нем успевает произойти разделение фаз.

Заключение

Исследуя особенности эпитаксиального осаждения твердых растворов InGaAsP в области неустойчивости, мы определили технологические условия, позволяющие выращивать тонкие (до 0.15 мкм) слои однородных твердых растворов, и показали возможность получения естественных наногетероструктур (СФП InGaAsP-структур), которые характеризуются однородными размерами нанокластеров.

Фото- и электролюминесцентные свойства СФП InGaAsP-структур представляют интерес для оптоэлектронных приборов. Лазеры на основе анизотипных двойных гетероструктур с активной областью в виде СФП InGaAsP-структуры были исследованы нами в работе [14]. Согласно теоретическим расчетам, наличие в активной области лазера доменов широкозонного твердого раствора, окружающих узкозонный материал, позволяет снизить пороговые плотности тока до 20 А/см² при 77 К и 90 А/см² при 300 К. Однако особенности получения СФП InGaAsP-структур методом жидкофазной эпитаксии на данном этапе позволяют достигать в лазерных диодах пороговых плотностей тока 70 А/см² при 77 К и 700 А/см² при 300 К. Кроме того, при характерных температурах роста, используемых в жидкофазной эпитаксии, невозможно получение толстых (более 0.15 мкм) слоев однородных твердых растворов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$, изопериодических с GaAs, у которых составы находятся в интервалах: $x = 0.6\text{--}0.82$ и $y = 0.95\text{--}0.48$.

Возможно, получение СФП InGaAsP-структур способом МOCVD позволит избежать таких трудностей, как удаление расплава с выращенного слоя вследствие развития поверхностного рельефа, а также позволит гораздо легче управлять скоростью роста различных слоев в одном технологическом процессе. Используя эти ростовые преимущества, можно было бы беспрепятственно получать толстые слои однородных твердых растворов даже в области неустойчивости и увеличить толщину слоев, содержащих СФП InGaAsP-структуры.

Авторы благодарят В.М. Бусова за измерения экспериментальных образцов на сканирующем электронном микроскопе и полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 97-02-18105 и МНТП "Физика твердотельных наноструктур".

Список литературы

- [1] B. de Cremoux. *J. Physique*, **43**, C5–19 (1982).
- [2] K. Onabe. *Japan. J. Appl. Phys.*, **21**, L323 (1982).
- [3] G.B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **65**, 454 (1983).
- [4] A.G. Khachatryan. *Theory of Structural Transformations in Solids* (John Wiley and Sons, N.Y., 1983).
- [5] И.П. Ипатова, В.Г. Малышкин, А.Ю. Маслов, В.А. Шукин. *ФТП*, **27** (2), 285 (1993).
- [6] I.P. Ipatova, V.G. Malyshkin, V.A. Shchukin. *Phil. Mag.*, **70**, 557 (1994).
- [7] Д. Бимберг, И.П. Ипатова, П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов, В.Г. Малышкин, В.А. Шукин. *УФН*, **167** (3), 552 (1997).
- [8] O. Ueda, S. Isozumi, S. Komiya. *Japan. J. Appl. Phys.*, **23**(4), L241 (1984).
- [9] R. Kudela, M. Morvic. *Phys. St. Sol. (a)*, **95**, K1 (1986).
- [10] S. Mukai. *J. Appl. Phys.*, **54** (5), 2635 (1983).
- [11] A. Zunger, S. Mahajan. In: *Handbook on Semiconductor*, ed. by T.S. Moss, v. 3, by ed. S. Mahajan (Elsevier, 1994) p. 1399.
- [12] A.A. Sitnikova, N.A. Bert, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, I.S. Tarasov. In: *Int. Symp. Electron Microscopy 14* (Cancun, Mexico, 1998) p. 199.
- [13] N.A. Bert, L.S. Vavilova, I.P. Ipatova, V.A. Kapitonov, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, A.A. Sitnikova, I.S. Tarasov, V.A. Shchukin. *Semiconductors*, **33** (5), 510 (1999).
- [14] L.S. Vavilova, V.A. Kapitonov, D.A. Livshits, A.V. Lyutetskiy, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, G.V. Skrynnikov, I.S. Tarasov. *Semiconductors*, **34** (3), 319 (2000).
- [15] V.A. Shchukin, A.N. Starodubtsev. In: *Abstr. 26th Int. Sump. on Compound Semiconductors* (Berlin, 1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of epitaxial precipitation of InGaAsP alloys in the immiscibility gap

L.S. Vavilova, V.A. Kapitonov, A.V. Murashova, I.S. Tarasov

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

Abstract Peculiarities of epitaxial precipitation of InGaAsP alloys grown from liquid phase and characterized by isoperiodicity to GaAs (001) substrates are investigated in the immiscibility gap. It has been established that at the initial stage (during 1–2 s) the growth of the thin (up to 0.15 μm) plane layers of homogeneous InGaAsP alloys takes place. A supercooling of melt ($10\text{--}15^\circ\text{C}$) and therefore high growth velocities facilitate such a growth. Further, the growth velocity reduces and a natural nanoheterostructure starts to form as a result of the alloy decomposition. The formation of nanoheterostructure consisting of domains of alloys of different compositions and lattice constants is accompanied by an occurrence of a wavy relief on the sample surface. The relief amplitude increases while the layer is growing. The thickness of the layers of InGaAsP alloys containing the nanoheterostructure was limited with 0.5 μm value under technological conditions used in this work.