

# Экспериментальные исследования влияния эффектов атомного упорядочения в эпитаксиальных твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}P$ на их оптические свойства

© П.В. Середин<sup>1</sup>, Д.Л. Голощапов<sup>1</sup>, А.С. Леньшин<sup>1</sup>, А.Н. Лукин<sup>1</sup>,  
Ю.Ю. Худяков<sup>1</sup>, И.Н. Арсентьев<sup>2</sup>, Tatiana Prutskij<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,  
72050 Puebla, Pue., Mexico

E-mail: paul@phys.vsu.ru

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 1 февраля 2017 г.)

В работе комплексом спектроскопических методов изучены свойства эпитаксиальных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке, выращенных методом МOCVD на монокристаллических подложках GaAs(100). В условиях когерентного роста упорядоченного твердого раствора  $Ga_xIn_{1-x}P$  на GaAs(100) появление атомного упорядочения приводит к кардинальному изменению оптических свойств полупроводника по сравнению со свойствами неупорядоченных твердых растворов, среди которых уменьшение ширины запрещенной зоны и усиление люминесценции.

Впервые на основе данных дисперсионного анализа ИК-спектров отражения, а также данных УФ-спектроскопии, полученных в режиме пропускание–отражение, определены основные оптические характеристики твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядочением, а именно дисперсия коэффициента преломления, высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Все экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с развитыми теоретическими представлениями.

DOI: 10.21883/FTP.2017.09.44877.8481

## 1. Введение

Явления возникновения упорядочения в  $A_3B_5$  позволяет получать включения узкозонных полупроводников в широкозонной матрице и наоборот и тем самым создавать локализирующий потенциал для носителей тока. Периодические структуры таких включений могут образовывать сверхрешетки, состоящие из квантовых ям, проводов или точек. Явления спонтанного возникновения наноструктур создают основу для новой технологии получения упорядоченных массивов неоднородностей — базу для опто- и микроэлектроники нового поколения [1–3].

В наших предыдущих работах мы уже показывали возможность получения сверхструктурных фаз упорядочения в системах твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As$  [4,5],  $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$  [6,7] и  $In_xGa_{1-x}P$  [8]. Анализ полученных результатов дифрактометрических исследований таких твердых растворов с составами  $x \sim 0.50$  привел к заключению о том, что обнаруженные нами фазы упорядочения представляли собой химические соединения  $ABC_2$  или  $A_{2/3}B_{1/3}C$  и сверхструктуры к решетке сфалерита. Результаты рентгеновской дифракции свидетельствовали о значительном объеме ( $\sim 15\%$ ) областей твердого раствора на основе сверхструктурных фаз.

Понятно, что актуальность проблемы упорядочения, в первую очередь, связана с модификацией фундаментальных свойств полупроводниковых систем, обусловленной изменением симметрии кристаллической структуры со-

единений  $A_3B_5$  [1,7,9,10]. В результате этого возникает изменение ширины запрещенной зоны у полупроводника, переход от непрямоугольного к прямоугольному типу, инверсному порядку следования зон, усложнению оптических спектров сверхструктурных фаз в результате снятия вырождения с состояний потолка валентной зоны и дна зоны проводимости [2,11].

Хорошо известно, что спонтанное упорядочение в полупроводниках  $A_3B_5$  вызывают уменьшение ширины запрещенной зоны и расщепление максимума валентной зоны. К такого рода эффектам приводят и напряжения, вызванные несопадением кристаллических решеток при эпитаксиальном росте. Напряжения порождают расщепление валентной зоны, в зависимости от знака приводят к увеличению или уменьшению ширины запрещенной зоны полупроводникового слоя. Теория, объясняющая, каким образом деформации вследствие несопадения размера кристаллических решеток слоя и подложки вызывают описанные выше явления, была описана в работах [2,12], где показано, что упорядочение в кристаллической решетке и последующая кластеризация приводят к уменьшению запрещенной зоны.

Было выдвинуто предположение, что упорядочение в полупроводниках может значительно повысить степень спиновой поляризации фотоэлектронов, испускаемых из валентной зоны, а такого рода полупроводниковые твердые растворы на основе  $A_3B_5$  могут быть использованы в качестве источника поляризованных электронов. Эти общие результаты открывают новые возможности

для инженерии запрещенной зоны гетероструктур путем объединения эффектов от тетрагональной дисторсии при эпитаксиальном росте с эффектами атомного упорядочения.

Анализ имеющихся публикаций показывает, что основные экспериментальные исследования возникновения атомного упорядочения были выполнены для системы  $Ga_xIn_{1-x}P$ , в которой это явление и было впервые обнаружено. Однако существующие на сегодняшний день публикации в основном лишь подтверждают теоретические данные об изменении ширины запрещенной зоны у твердых растворов с упорядоченным расположением атомов в зависимости от состава и степени упорядочения [11,13–15]. Основными экспериментальными методами в этих работах выступают электронная микроскопия/дифракция для обнаружения упорядочения в твердом растворе, и фотолюминесцентная спектроскопия, позволяющая оценить изменения в зонной структуре. При этом практически отсутствует информация об оптических свойствах эпитаксиальных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядочением в ИК и УФ-областях спектра, а также прямые данные и значения параметров кристаллической решетки в твердых растворах  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядочением в зависимости от степени порядка и условий эпитаксиального роста.

В нашей предыдущей работе [16] с применением комплекса структурных и микроскопических методов были изучены структурные свойства эпитаксиальных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке, выращенных методом МOCVD на монокристаллических подложках GaAs(100). Было установлено, что в условиях когерентного роста упорядоченного твердого раствора  $Ga_xIn_{1-x}P$  на GaAs(100) появление атомного упорядочения приводит к кардинальному изменению структурных свойств полупроводника по сравнению со свойствами неупорядоченных твердых растворов, среди которых изменение параметра кристаллической решетки и, как следствие, понижение симметрии кристалла, а также образование двух различных типов нанорельефа поверхности.

Понимая, что возникновение явления атомного упорядочения в твердом растворе  $Ga_xIn_{1-x}P$  неизменно отражается на его оптических и энергетических характеристиках, целью нашей работы стало исследование оптических свойств в ИК- и УФ-диапазонах эпитаксиальных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с атомным упорядочением, выращенных методом МOCVD когерентно на подложках GaAs(100).

## 2. Объекты и методы исследования

Эпитаксиальные слои  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядочением, согласованные по параметру кристаллической решетки, с монокристаллической подложкой GaAs(100) были выращены методом МOCVD в горизонтальном реакторе при давлении 60 мбар. Реагентами III группы были триметилгаллий (TMG) и триметилиндий (TMI), реагентом

**Таблица 1.** Состав, параметры роста и толщина эпитаксиальных слоев образцов гетероструктур с упорядочением в твердом растворе

Образец	Температура роста, °C	Соотношение элементов V/III	Толщина пленки, мкм
#S1	700	160	1
#S2	650	100	1
#S3	600	135	0.85

V группы был фосфин в 10%-ной смеси с водородом. Слой  $Ga_xIn_{1-x}P$  с составом  $x \sim 0.50$  были выращены на полуизолирующих подложках GaAs(100), имевших разориентацию  $2^\circ$  к направлению [110]. Толщина эпитаксиальных пленок была  $\sim 1$  мкм. Технологические параметры роста представлены в табл. 1.

ИК-спектры отражения от гетероструктур были получены с использованием ИК-Фурье спектрометра Vertex-70 Bruker. Спектры фотолюминесценции были получены от поверхности образцов по стандартной методике с помощью монохроматора TRIAX550, оснащенного CCD-детектором и охлаждаемого жидким азотом. Возбуждение спектров фотолюминесценции производилось аргоновым лазером с длиной волны 514.5 нм. Для фокусировки на поверхности использовали  $10\times$  объектив.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

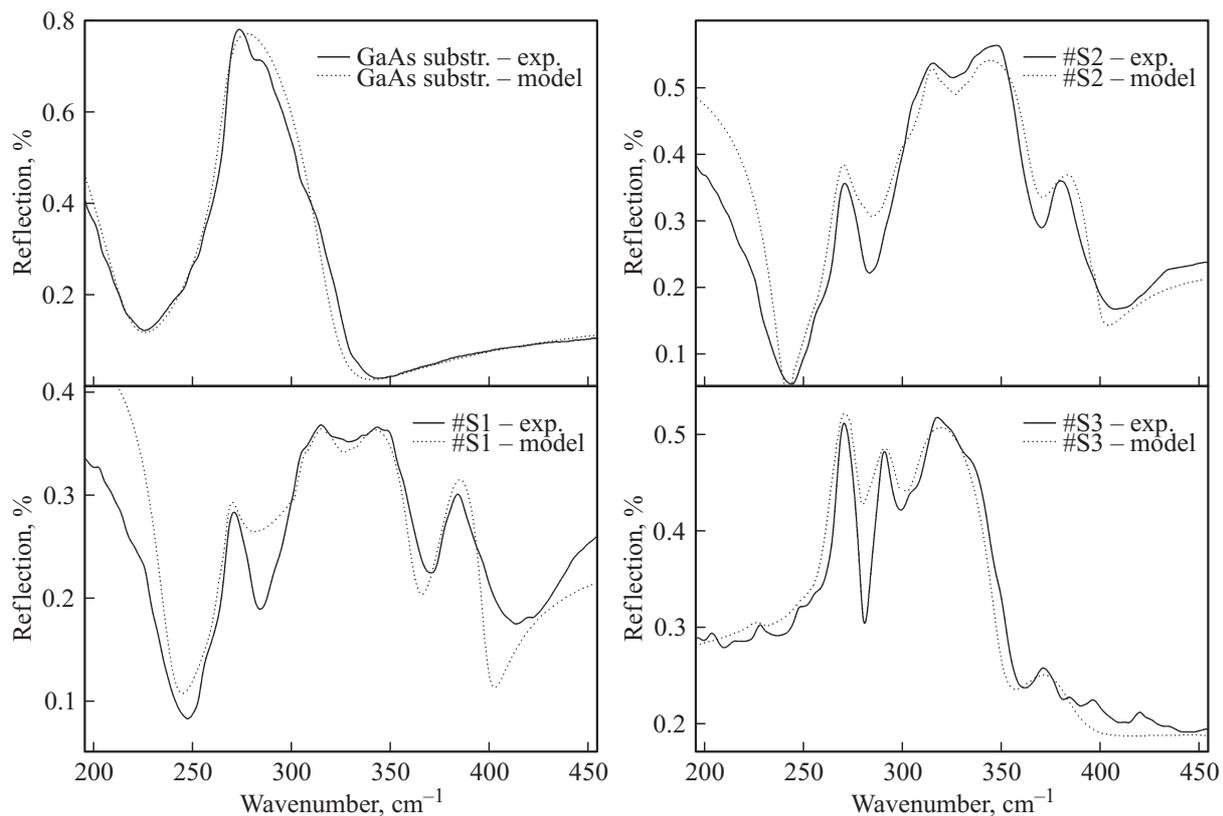
### 3.1. ИК-спектроскопия

Хорошо известно, что метод ИК-спектроскопии широко используется для изучения тонких решеточных свойств и оценки структурного качества эпитаксиальных пленок, позволяет оценивать внутренние напряжения в кристаллической решетке, к которым данный метод является очень чувствительным [17,18].

Наиболее удобен метод решеточной ИК-спектроскопии для анализа эпитаксиальных гетероструктур с тонкими слоями твердых растворов, выращенных на толстых монокристаллических подложках различных ориентаций, при проведении съемки на отражение в далекой ИК-области спектра вблизи полосы остаточных лучей, с возникновением однофононного резонанса. В этом случае объектом изучения являются основные фононные моды колебаний атомов, входящих в кристаллическую решетку как эпитаксиальных твердых растворов, так и подложек, на которых эти пленки выращены.

Получение информации о фононном спектре является исключительно важным с точки зрения практических применений низкоразмерных структур в микро- и оптоэлектронных устройствах, поскольку фононы влияют на скорость релаксации возбужденных электронов и на подвижность носителей заряда.

На рис. 1 приведены ИК-спектры отражения от исследуемых эпитаксиальных структур, а также спектр



**Рис. 1.** Экспериментальные и смоделированные на основе дисперсионного анализа ИК-спектры отражения от монокристаллической подложки GaAs и эпитаксиальных гетероструктур  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$  с упорядочением.

монокристаллической подложки GaAs. Как видно из эксперимента, в ИК-спектрах отражения всех гетероструктур присутствуют характерные для твердого раствора  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  продольные (LO) и поперечные (TO) фоновые моды колебаний Ga–P и In–P, что совпадает с литературными данными [14,19]. Однако в спектре образца #S3 присутствуют дополнительные фоновые колебания в области  $200\text{--}220\text{ см}^{-1}$ , которые, по данным теоретических расчетов работ [14,19], принадлежат к колебаниям упорядоченного твердого раствора с большим значением фактора порядка  $\eta$ .

Кроме того, из эксперимента видно (рис. 1), что частоты основных фоновых мод у образцов #S1 и #S2 близки, а у образца #S3 наблюдается низкочастотный сдвиг фоновых колебаний и их заметное расщепление.

Изучение фонованого спектра низкоразмерных структур посредством моделирования экспериментальных результатов — дисперсионного анализа — является сложной задачей, но оно необходимо для точного определения частот оптических фононов в системах с наноразмерными неоднородностями, а также основных оптических характеристик, исходя из колебательных спектров.

При моделировании ИК-спектров решеточного отражения гетероструктур спектры могут быть рассчитаны в модели „пленка–подложка“, описанной и успешно использованной в работах [20–22]. Эта модель позволяет проводить дисперсионный анализ ИК-спектра отражения

с учетом фоновых мод, возникающих как в пленке, так и в подложке.

В системе, состоящей из полубесконечной подложки (с диэлектрической функцией  $\epsilon_s$ ) и поверхностного слоя или пленки (с диэлектрической функцией  $\epsilon_f$ ) толщиной  $d$ , амплитудный коэффициент отражения  $r$  для нормального падения определяется по формуле [13]:

$$r = \frac{r_f(\omega) + r_{fs}(\omega) \exp(i2\beta)}{1 + r_f(\omega)r_{fs}(\omega) \exp(i2\beta)}. \quad (1)$$

Коэффициент отражения —  $R = |r|^2$ .

Построение функции диэлектрической проницаемости и спектра отражения монокристаллической подложки, используемых в расчете, выполнено в приближении однофононного резонанса по методу Спитцера, Клеймана, Фроша [23]. Коэффициент отражения  $R$  в данном случае определяется по формуле:

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k(\omega)^2}{[n(\omega) + 1]^2 + k(\omega)^2},$$

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= n(\omega)^2 - k(\omega)^2 = \epsilon_\infty \left[ 1 + \frac{(\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2)(\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2) + \omega^2\gamma^2} \right], \\ \epsilon_2(\omega) &= 2n(\omega)k(\omega) = \epsilon_\infty \left[ \omega\gamma \frac{(\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2)}{(\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2) + \omega^2\gamma^2} \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $n(\omega)$  — показатель преломления,  $k(\omega)$  — коэффициент экстинкции;  $\omega_{\text{LO}}$ ,  $\omega_{\text{TO}}$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon_\infty$  — частоты продоль-

**Таблица 2.** Результаты дисперсионного анализа ИК-спектров отражения гетероструктур с упорядочением

Образец	Ga–As	In–P	Ga–P (Ga-rich)	Ga–P (In-rich)	Доп. колебание	Плазменные колебания	Высокочастотная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_\infty$
	TO/LO $\text{см}^{-1}$	$\omega_{pl}, \text{см}^{-1} / \tau, \text{с}^{-1}$					
GaAs	267/291						8.3
#S1		315/326	335/347	380/384		280/0.031	16.2
#S2		312/327	332/344	377/380		295/0.067	17.3
#S3		307/326	291/317	370/375	208/227	220/0.01	12.5

ных (LO) и поперечных (TO) колебаний, коэффициент затухания и высокочастотная диэлектрическая проницаемость в монокристаллическом GaAs соответственно.

Диэлектрическая функция пленки в модели „пленка–подложка“ с учетом плазмон-фононного резонанса задается соотношением:

$$\epsilon_f(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{4\pi f_i (\omega_{TOi})^2}{(\omega_{TOi})^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_i} - \sum_j \frac{\omega_{pj}^2 \epsilon_\infty}{\omega(\omega + i/\tau_j)}, \quad (3)$$

где  $f_i, \omega_{TOi}, \gamma_i$  — сила, резонансная частота и коэффициент затухания  $i$ -того фононного колебания;  $\omega_{pj}$  и  $\tau_j$  — плазменная частота и феноменологическое время жизни  $j$ -того плазмона соответственно.

При расчете коэффициента отражения гетероструктуры в формуле для величины диэлектрической проницаемости пленки (3), в основном, варьируют следующие величины: резонансную TO частоту  $i$ -той решеточной колебательной моды  $\omega_{TOi}$ , силу осциллятора  $f_i$  и коэффициент затухания  $\gamma_i$ .

Частоты продольных (LO) колебаний каждой фононной моды могут быть рассчитаны с учетом данных дисперсионного анализа, исходя из соотношения:

$$\omega_{LOi} = \sqrt{\omega_{TOi} \left( \frac{4\pi f_i}{\epsilon_\infty} + 1 \right)}. \quad (4)$$

Определенные в результате дисперсионного анализа частоты основных фононных плазменных мод, частоты плазменных колебаний и времена жизни плазмонов приведены в табл. 2.

Также в табл. 2 приведена величина высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$  для эпитаксиального твердого раствора  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  с упорядочением, определенная в ходе дисперсионного анализа и с использованием преобразования Крамерса–Кронига.

### 3.2. ФЛ-спектроскопия

Как уже было отмечено выше, возникновение явления атомного упорядочения в твердом растворе  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  неизменно отражается на его энергетических характеристиках, путем изменения ширины запрещенной зоны по

сравнению с неупорядоченным твердым раствором аналогичного состава [9,11,15]. Привлечение фотolumинесцентной спектроскопии как инструмента для определения изменения ширины запрещенной зоны и влияния на ее величину степени упорядочения в твердом растворе является логически обоснованным.

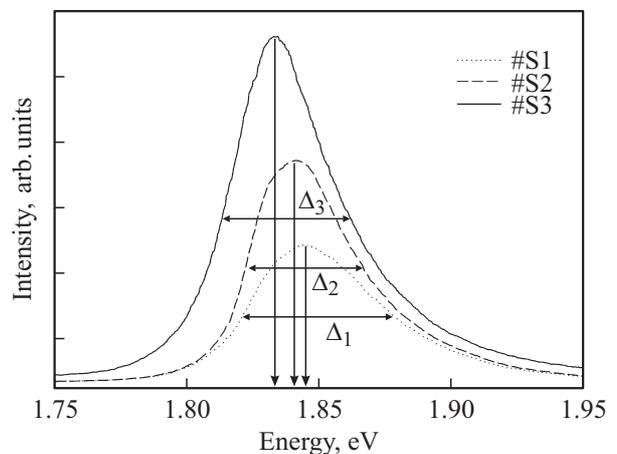
На рис. 2 приведены экспериментальные спектры фотolumинесценции образцов гетероструктур  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$  с упорядочением в твердом растворе в области энергий 1.75–1.95 эВ. Эмиссия от упорядоченного твердого раствора  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  у всех образцов представляет собой максимум с полушириной  $\Delta \sim 0.05$  эВ. Интенсивность фотolumинесценции для образца #S3 более чем в 1.5–2 раза превышает интенсивность образцов #S1 и #S2.

Из экспериментальных данных по значениям длин волн максимумов фотolumинесценции можно определить ширину запрещенной зоны эпитаксиальных твердых растворов с учетом температурной поправки:

$$E_g = \frac{1.243}{\lambda} - \frac{1}{2} kT, \quad (5)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Экспериментальные значения  $E_g$  приведены в табл. 3. Кроме того, в табл. 3 приведены значения ширины



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры фотolumинесценции эпитаксиальных гетероструктур  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$  с упорядочением.

**Таблица 3.** Результаты фотолюминесцентной спектроскопии исследованных образцов

Образец	Экспериментальная ширина запрещенной зоны, эВ	Ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основе данных микроанализа, эВ	Уменьшение ширины запрещенной зоны $\Delta E_g$	Состав $x$ , в соответствии с результатами из [2]	Фактор порядка $\eta$ , в соответствии с результатами из [2]
#S1	1.841	1.893	0.052	$\sim 0.51$	0.50
#S2	1.845	1.893	0.048	$\sim 0.50$	0.50
#S3	1.831	1.885	0.054	$\sim 0.50$	0.60

запрещенной зоны для неупорядоченных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  аналогичных составов, определенные из соотношения [24]:

$$E_g(x) = 1.35 + 0.76x + 0.65x^2. \quad (6)$$

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что рассчитанная из эксперимента ширина запрещенной зоны эпитаксиальной пленки каждого образца меньше, чем должна быть в случае неупорядоченного твердого раствора аналогичного состава. Это подтверждает рост твердых растворов с упорядочением [9,11,15].

Основываясь на данных теоретических расчетов, представленных в работе [2], а также исходя из значения ширины запрещенной зоны, определенной нами экспериментально, величины коэффициента перпендикулярной дисторсии (напряжения) и параметра  $\Delta E_g$  (уменьшения ширины запрещенной зоны) мы смогли уточнить степень упорядочения в твердом растворе  $Ga_xIn_{1-x}P$ , выращенном на GaAs(100) (табл. 3).

Этот результат хорошо согласуется с аналогичными данными работы [11], в которой проанализирована форма эмиссионных полос в зависимости от степени упорядочения в твердом растворе  $Ga_xIn_{1-x}P$  и технологических условий роста.

Определенный нами состав твердого раствора каждой гетероструктуры хорошо совпадает с теоретическим значением [2], характерным для соответствующих значений ширины запрещенной зоны и коэффициента перпендикулярной дисторсии.

### 3.3. УФ-спектроскопия

В наших предыдущих работах [25,26] мы показали, что достаточно удобным подходом для изучения оптических свойств тонких, в том числе наноструктурированных, полупроводниковых и диэлектрических тонких пленок, полученных на разнородных подложках (GaAs, Si, *por*-Si), является методика съемки на отражение в ультрафиолетовом и видимом диапазонах электромагнитного излучения, позволяющая получать информацию от тонких пленок, нанесенных на оптически более плотные и объемные подложки. В этом случае электромагнитное излучение проникает через тонкую пленку и, отражаясь от подложки, снова проходит через тонкую пленку. Таким образом, мы получаем так называемые

спектры пропускания–отражения, несущие в себе информацию о фундаментальных свойствах тонкопленочных материалов в УФ-диапазоне.

На рис. 3 представлены спектры пропускания–отражения структур  $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs$ , полученные при двух углах падения электромагнитного излучения: 8 и 45 град. Как видно из полученных результатов (коэффициент пропускания–отражения, форма и характер кривых, наличие интерференции), в области 190–900 нм эпитаксиальные пленки  $Ga_xIn_{1-x}P$  хорошо пропускают электромагнитное излучение.

Возникновение интерференционных максимумов в экспериментальных спектрах при разных углах падения излучения на образец позволяет нам использовать эти данные для расчетов дисперсии показателя преломления образца по интерференционной картине.

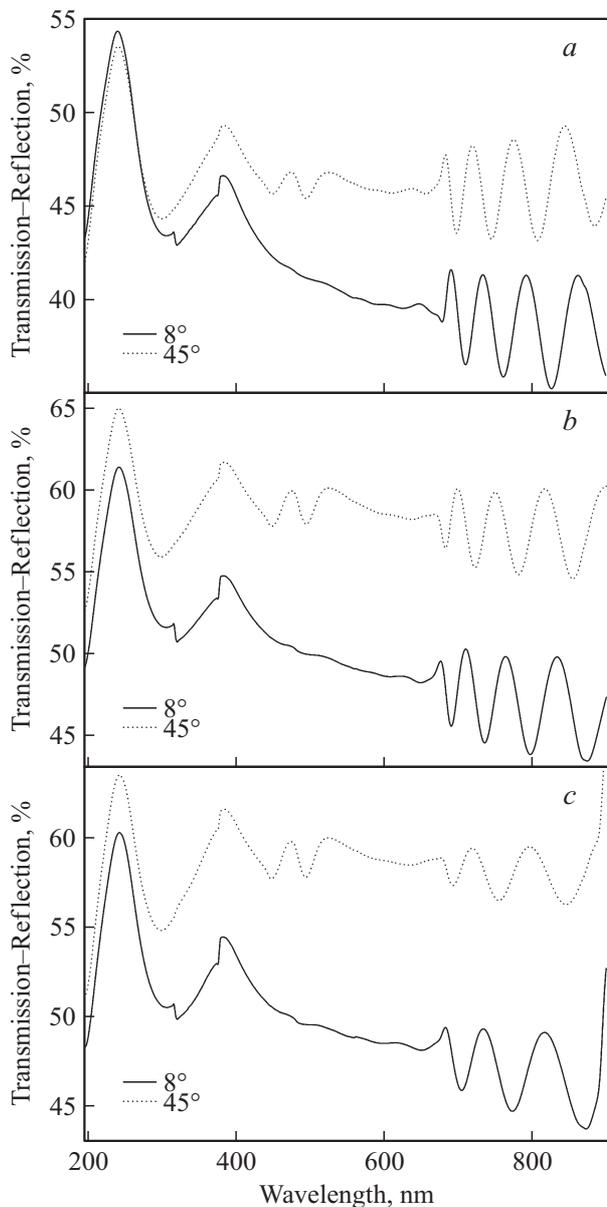
Расчет может быть легко выполнен с использованием соотношения между толщиной пленки  $d$  и показателем преломления  $n$ :

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}}. \quad (7)$$

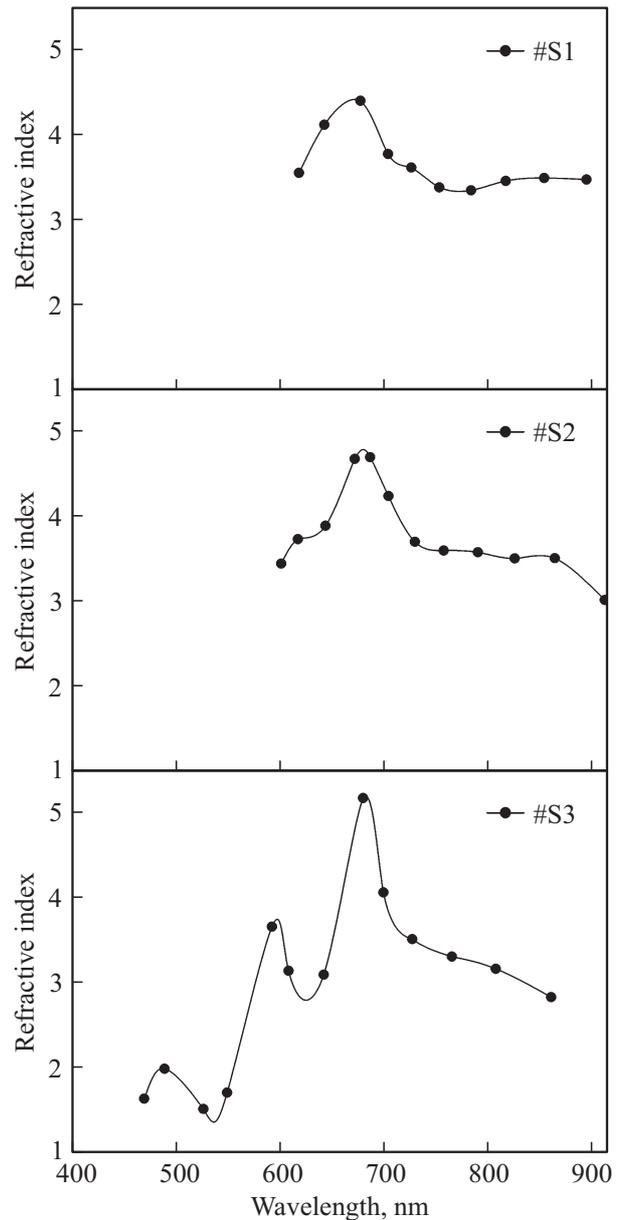
Используя экспериментальные данные, полученные из анализа максимумов и минимумов в спектрах пропускания–отражения для двух различных углов падения, мы можем не только определить показатель преломления пленки образца, но и рассчитать дисперсию показателя в достаточно широком диапазоне углов. В соотношении (7)  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — это длины волн максимумов/минимумов интерференции в спектре пропускания–отражения,  $N$  — порядок интерференции,  $n$  — показатель преломления пленки,  $\alpha$  — угол падения излучения на пленку. Выбирая различные углы падения, мы можем получить достаточное количество точек для построения дисперсионной зависимости показателя преломления пленки от длины волны. На рис. 4 приведены расчетные значения (точки) показателя преломления для исследованных структур  $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs$ , а также аппроксимированные сплайном зависимости.

При проведении расчета мы полагали, что в пределах изменения длины волны показатель преломления изменяется незначительно. В нашей работе, исходя из экспериментальных данных, это допущение начинает играть заметную роль в длинноволновой области спектра.

Хорошо заметно, что величина показателя преломления эпитаксиальных пленок образцов #S1 и #S2 растет с уменьшением длины волны, что совпадает с уже имеющимися экспериментальными и теоретическими данными [27–29]. Однако в отличие от неупорядоченных твердых растворов с составом  $x \sim 0.50$ , для которых в области энергий 1.3–2.5 эВ показатель преломления монотонно возрастает и находится на уровне 3–3.5 [27,28], у образцов #S1 и #S2 в области длин волн  $\sim 680$  нм (1.82 эВ) наблюдается резкий скачок показателя преломления. Этот факт может свидетельствовать о близости фундаментального края поглощения эпитаксиального твердого раствора при указанной длине волны [30,31].



**Рис. 3.** Спектры отражения–пропускания эпитаксиальных гетероструктур  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$  с упорядочением в области 190–900 нм: *a* — образец #S1, *b* — образец #S2, *c* — образец #S3.



**Рис. 4.** Дисперсия показателя эпитаксиальных гетероструктур  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$  с упорядочением в области 190–900 нм.

Что касается дисперсионной зависимости показателя преломления образца #S3, то, как следует из экспериментальных данных, величина показателя преломления пленки  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  также возрастает с уменьшением длины волны. При этом показатель преломления испытывает двойной экстремум: первый — в области длин волн  $\sim 680$  нм (1.82 эВ), а второй — в области 590 нм (2.14 эВ). Максимальная величина показателя преломления у образца #S3 составляет  $n = 5.45$  на длине волны  $\sim 680$  нм, в то время как близкая к ней величина у неупорядоченного твердого раствора аналогичного состава  $x \sim 0.50$  достигается в диапазоне длин волн  $\sim 330$ – $340$  нм [27].

#### 4. Обсуждение полученных результатов

Анализ экспериментальных данных, полученных в настоящей работе на основе комплекса структурно-спектроскопических исследований, моделирования оптических спектров, а также сравнение полученных нами результатов с данными из ряда литературных источников [1,7,9,13,15,32] позволяют сделать следующие заключения о влиянии эффектов атомного упорядочения на свойства эпитаксиальных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$ , выращенных когерентно на подложках  $GaAs(100)$ .

Анализируя данные оптических исследований и сравнивая эти результаты с уже имеющимися литературными данными, можно видеть, что упорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке существенно влияет на оптические и электронные свойства таких материалов. В ИК-спектре упорядоченного твердого раствора с высокой степенью порядка не только меняются значения частот основных фононных мод по сравнению с неупорядоченным твердым раствором аналогичного состава, но и появляются дополнительные фононные колебания, сдвинутые в низкочастотную область. Эти данные хорошо согласуются с уже имеющимися теоретическими представлениями о колебательных спектрах в  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядочением, а также совпадают с аналогичными данными, полученными для твердых растворов  $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$  с упорядочением [22,33]. Сравнивая определенную из анализа ИК-спектров отражения величину высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$  эпитаксиальных упорядоченных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с аналогичной величиной для неупорядоченных твердых растворов того же состава  $x \sim 0.50$  [27,29], нам впервые удалось показать, что этот параметр у твердого раствора с упорядочением более чем 1.5–2 раза выше (табл. 2). В соответствии с результатами дисперсионного анализа с ростом порядка/дисторсии в твердом растворе изменяются частота и фемтологическое время жизни плазменных колебаний.

Изучение оптических и фотолюминесцентных свойств твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядочением в УФ-области подтверждает существующие данные о том, что металл-органическое химическое осаждение паров (MOCVD) не только порождает сильное упорядочение пленки и ее пропускную способность. Определенное нами экспериментально уменьшение энергии запрещенной зоны в упорядоченном твердом растворе  $GaInP$  при заданном уровне дисторсии и факторе порядка хорошо согласуется с данными теоретических исследований [2,34] и экспериментальными результатами работ [11,35,36]. Уменьшение температуры эпитаксии с 700 до 600°C увеличивает степень порядка в твердых растворах  $Ga_xIn_{1-x}P$ , усиливает интенсивность фотолюминесценции, а также уменьшает ширину запрещенной зоны, что находится в хорошем согласии с данными ра-

боты [37], где было проведено аналогичное исследование для температур роста 650–750°C.

До наших исследований ни в одной работе не были приведены сведения о дисперсии показателя преломления твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядочением. Основываясь на результатах нашего расчета, исходя из прямых экспериментальных данных, нам впервые удалось показать (рис. 4), что величина показателя преломления эпитаксиальных пленок с упорядочением в 1.5–2.5 раза выше аналогичной величины для неупорядоченных твердых растворов того же состава  $x \sim 0.50$ . При этом максимальная величина показателя преломления у образца с высокой степенью порядка составляет  $n = 5.45$  на длине волны  $\sim 680$  нм, тогда как близкая к ней величина у неупорядоченного твердого раствора аналогичного состава  $x \sim 0.50$  достигается в диапазоне длин волн  $\sim 330–340$  нм.

#### 5. Заключение

В настоящей работе комплексом спектроскопических методов изучены свойства эпитаксиальных твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке, выращенных методом MOCVD на монокристаллических подложках  $GaAs(100)$ . В условиях когерентного роста упорядоченного твердого раствора  $Ga_xIn_{1-x}P$  на  $GaAs(100)$  появление атомного упорядочения и тетрагональной дисторсии приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, усилению люминесценции. В работе впервые на основе данных дисперсионного анализа ИК-спектров отражения, а также данных УФ-спектроскопии, полученных в режиме пропускание–отражение, определены основные оптические характеристики твердых растворов  $Ga_xIn_{1-x}P$  с упорядочением, а именно дисперсия коэффициента преломления, высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Все экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с развитыми теоретическими представлениями.

Подводя итоги нашей работы, мы можем сделать заключение о том, что полученные нами результаты подтверждают перспективы и возможности для инженерии запрещенной зоны гетероструктур путем объединения эффектов от тетрагональной дисторсии при эпитаксиальном росте с эффектами атомного упорядочения.

Создание эпитаксиальных гетероструктур с высокими функциональными свойствами осуществлено при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-188.2017.2.

Диагностика гетероструктур выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности.

В части управления морфологией, составом поверхности и функциональными характеристиками низкоразмерных систем работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе и гранта Президента РФ МК-4865.2016.2.

## Список литературы

- [1] A. Zunger. MRS Bull., **22**, 20 (1997).
- [2] S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **49**, 14337 (1994).
- [3] K. Mukherjee, P.B. Deotare, E.A. Fitzgerald. Appl. Phys. Lett., **106**, 142109 (2015).
- [4] E.P. Domashevskaya, P.V. Seregin, L.A. Bityutskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech., **2**, 133 (2008).
- [5] E.P. Domashevskaya, P.V. Seregin, E.A. Dolgoplova, I.E. Zanin, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. Semiconductors, **39**, 336 (2005).
- [6] P.V. Seregin, A.V. Glotov, V.E. Ternovaya, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, L.S. Vavilova, I.S. Tarasov. Semiconductors, **45**, 1433 (2011).
- [7] P.V. Seregin, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, T. Prutskij. Semiconductors, **47**, 1 (2013).
- [8] P.V. Seregin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. Semiconductors, **44**, 1106 (2010).
- [9] S.P. Ahrenkiel, K.M. Jones, R.J. Matson, M.M. Al-Jassim, Y. Zhang, A. Mascarenhas, D.J. Friedman, D.J. Arent, J.M. Olson, M.C. Hanna. MRS Proc., **583**, 243 (1999).
- [10] S. Laref, S. Meçabih, B. Abbar, B. Bouhaf, A. Laref. Phys. B Condens. Matter, **396**, 169 (2007).
- [11] P. Ernst, C. Geng, F. Scholz, H. Schweizer. Phys. Status Solidi B, **193**, 213 (1996).
- [12] S.H. Wei, L.G. Ferreira, A. Zunger. Phys. Rev. B Condens. Matter, **41**, 8240 (1990).
- [13] K. Uchida, K. Satoh, K. Asano, A. Koizumi, S. Nozaki. J. Cryst. Growth, **370**, 136 (2013).
- [14] H.M. Cheong, F. Alsina, A. Mascarenhas, J.F. Geisz, J.M. Olson. Phys. Rev. B, **56**, 1888 (1997).
- [15] A. Gomyo, T. Suzuki, S. Iijima. Phys. Rev. Lett., **60**, 2645 (1988).
- [16] P.V. Seregin, A.S. Lenshin, Yu.Yu. Khudyakov, I.N. Arsent'ev, I.N. Koliuzhny, S.A. Mintairov, D.N. Nikolaev, T. Prutskij. Semiconductors, **51** (8) 2017, accepted for publication.
- [17] P.V. Seregin, A.V. Glotov, A.S. Lenshin, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, T. Prutskij, H. Leiste, M. Rinke. Semiconductors, **48**, 21 (2014).
- [18] P.V. Seregin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. Phys. B Condens. Matter, **405**, 4607 (2010).
- [19] O. Pagès, A. Chafi, D. Fristot, A.V. Postnikov. Phys. Rev. B, **73**, 165206 (2006).
- [20] H.W. Verleur. J. Opt. Soc. Am., **58**, 1356 (1968).
- [21] P.V. Seregin, A.V. Glotov, E.P. Domashevskaya, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov, I.A. Zhurbina. Semiconductors, **44**, 184 (2010).
- [22] E.P. Domashevskaya, P.V. Seregin, A.N. Lukin, L.A. Bityutskaya, M.V. Grechkina, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. Semiconductors, **40**, 406 (2006).
- [23] I.F. Chang, S.S. Mitra. Phys. Rev. B, **2**, 1215 (1970).
- [24] S. Adachi. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Wiley, Chichester, U.K., 2009).
- [25] P.B. Seregin, A.C. Lenshin, V.M. Kashkarov, A.N. Lukin, I.N. Arsent'ev, A.D. Bondarev, I.S. Tarasov. Mater. Sci. Semicond. Process., **39**, 551 (2015).
- [26] P.V. Seregin, V.M. Kashkarov, I.N. Arsent'ev, A.D. Bondarev, I.S. Tarasov. Phys. B: Condens. Matter, **495**, 54 (2016).
- [27] M. Schubert, V. Gottschalch, C.M. Herzinger, H. Yao, P.G. Snyder, J.A. Woollam. J. Appl. Phys., **77**, 3416 (1995).
- [28] P.S. Vyas, P.N. Gajjar, A.R. Jani. J. Phys. Conf. Ser., **500**, 182042 (2014).
- [29] M. Boucenna, N. Bouarissa. Opt. Int. J. Light Electron Opt., **125**, 6611 (2014).
- [30] A.B. Kuzmenko. Rev. Sci. Instrum., **76**, 83 (2005).
- [31] V. Lucarini, K.-E. Peiponen, J.J. Saarinen, E.M. Vartiainen. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research* (Springer, Berlin–N.Y., 2005).
- [32] P.V. Seregin, E.P. Domashevskaya, V.E. Rudneva, V.E. Rudneva, N.N. Gordienko, A.V. Glotov, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. Semiconductors, **43**, 1221 (2009).
- [33] E.P. Domashevskaya, P.V. Seregin, A.N. Lukin, L.A. Bityutskaya, M.V. Grechkina, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. Surf. Interface Anal., **38**, 828 (2006).
- [34] L.G. Ferreira, S.-H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **40**, 3197 (1989).
- [35] P. Ernst, C. Geng, F. Scholz, H. Schweizer, Y. Zhang, A. Mascarenhas. Appl. Phys. Lett., **67**, 2347 (1995).
- [36] M.A. Steiner, L. Bhusal, J.F. Geisz, A.G. Norman, M.J. Romero, W.J. Olavarria, Y. Zhang, A. Mascarenhas. J. Appl. Phys., **106**, 63525 (2009).
- [37] M.J. Mori, E.A. Fitzgerald. J. Appl. Phys., **105**, 13107 (2009).

Редактор А.Н. Смирнов

### Experimental study of atomic ordering influence in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ epitaxial solid solutions of their optical properties

P.V. Seregin<sup>1</sup>, D.L. Goloshchapov<sup>1</sup>, A.S. Lenshin<sup>1</sup>, A.N. Lukin<sup>1</sup>, Yu.Yu. Khudyakov<sup>1</sup>, I.N. Arsent'ev<sup>2</sup>, Tatiana Prutskij<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Voronezh State University, 394006 Voronezh, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 72050 Puebla, Pue., Mexico

**Abstract** A set of spectroscopic techniques was used for the study of the optical properties in epitaxial  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  alloys with the ordered arrangement of the atoms in the crystal lattice grown by MOCVD on single-crystalline substrates of GaAs(100). Main optical parameters of the  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  with ordering were calculated for the first time with the account of elastic stresses in a dependence of the long-range ordering. Based of the variance analysis data concerned with IR-reflection spectra as well as the data of UV-spectroscopy obtained in transmission-reflection mode the main optical characteristics of the ordered  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  alloys were determined for the first time, namely, refractive index dispersion and high-frequency dielectric constant. All of the experimental results are shown to be in good agreement with the developed theoretical ideas.