

Термодинамическая устойчивость эпитаксиальных пленок GaInSb, InAsSb, GaInP

© В.Г. Дейбук[¶]

Черновицкий национальный университет им. Ю.Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 22 января 2003 г. Принята к печати 27 января 2003 г.)

Рассчитаны интервалы несмешиваемости и критические температуры спиноподального распада тройных полупроводниковых систем Ga–In–Sb, Ga–In–P и In–As–Sb с учетом как деформационной энергии, так и эффекта пластической релаксации, обусловленного дислокациями несоответствия. Показано, что такой учет упругой энергии ведет к сужению области спиноподального распада и понижению его критической температуры. Введение феноменологического параметра в формулу Метьюза–Блейкли позволило удовлетворительно согласовать теоретически рассчитанные значения критических толщин эпитаксиальных пленок с экспериментально известными.

1. Введение

Полупроводниковые приборы, изготовленные на основе соединений $A^{III}B^V$ и соответствующих твердых растворов, в последнее время находят все более широкое практическое применение. Рядом с хорошо зарекомендовавшими себя гетероструктурами на основе AlGaAs и InGaAs такие сплавы, как GaInSb, InAsSb, GaInP, также могут быть использованы в гетеролазерах, фотодетекторах и резонансных туннельных приборах среднего инфракрасного и видимого диапазонов [1–3]. Опираясь на широкие экспериментальные и теоретические исследования, особый прогресс достигнут также и в производстве лазеров на основе самоорганизованных квантовых дырок [4].

Кроме анализа зависимостей ширины запрещенной зоны и постоянной решетки от состава твердого раствора необходимо учитывать тот факт, что большинство твердых растворов являются неустойчивыми в некотором диапазоне составов. Твердый раствор в области неустойчивости стремится уменьшить свою свободную энергию в результате распада, т.е. фазового преобразования, которое приводит к нарушению макроскопической однородности кристаллов и образованию смеси фаз разного состава. Распад, который происходит без образования зародышей новых фаз, называют спиноподальным. Соответствующую кривую на диаграмме состояний, которая отделяет область составов твердых растворов, неустойчивых даже к бесконечно малым флуктуациям состава, называют спиноподалью [5]. Неупорядоченные полупроводниковые сплавы имеют положительную энтальпию смешивания, что ведет к распаду, противодействующему стабилизирующему действию внутренних напряжений. Более того, тройные неупорядоченные твердые растворы соединений $A^{III}B^V$ имеют две тенденции при фазовых преобразованиях, а именно — распад и формирование суперструктур [6].

Области несмешиваемости и нестабильности, существующие во многих тройных и почти всех четырехкомпонентных твердых растворах $A^{III}B^V$, существенным образом ограничивают диапазон составов, которые могут быть использованы для создания приборов. Как было показано в работе [7], наличие напряжений и деформаций в сплавах $A^{III}B^V$ может привести к расширению области растворимости. Деформация обеспечивает также дополнительную степень свободы для изменения оптических и кинетических свойств полупроводников. Разрывы зоны проводимости и валентной зоны на границе раздела двух полупроводников могут контролироваться с помощью соответствующих деформаций, что разрешает получать улучшенные приборы на основе гетероструктур.

Деформации и напряжения в материалах, выращенных эпитаксиальными методами, такими как молекулярно-лучевая эпитаксия, химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений, обусловлены в основном несогласованностью решеток эпитаксиального слоя и подложки. Наличие упругой релаксации в тонких пленках также влияет на фазовые преобразования и стабильность [8].

Следует отметить, что при спиноподальном распаде чисто когерентное сопряжение двух фаз конкурирует с процессами сопряжения, сопровождающимися появлением дислокаций несоответствия [9]. Осуществление каждой из указанных возможностей зависит от кинетики протекания явления спиноподального распада.

В данной работе исследуется влияние процессов образования дислокаций несоответствия в тонких эпитаксиальных пленках на области термодинамической нестабильности, используя модель „дельта-параметра решетки“ [10]. Определены области несмешиваемости и проанализировано влияние биаксиальных деформаций со стороны подложки и пластической релаксации, обусловленной образованием дислокаций несоответствия, в указанных тонких эпитаксиальных пленках.

[¶] E-mail: vdei@chnu.cv.ua

2. Учет упругой энергии в расчете спиноподального распада

Для термодинамического описания псевдобинарных тройных твердых растворов рассмотрим свободную энергию смешивания Гиббса ΔG в расчете на моль:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔH — энтальпия смешивания, T — абсолютная температура, ΔS — энтропия смешивания, которая может быть записана:

$$\Delta S = -R[k \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (2)$$

Для описания энтальпии смешивания наиболее часто используются две модели — модель регулярного раствора [11] и модель „дельта-параметра решетки“ (DLP) [10]. Известно, что модель регулярного раствора хорошо описывает термодинамические свойства жидкой фазы и имеет ограничения для случая твердой фазы, поскольку параметры взаимодействия в модели регулярного раствора зависят от содержания сплава x . В модели DLP энтальпия смешивания ΔH зависит лишь от параметра решетки (a). Для твердых растворов $A_{1-x}B_xC$ ΔH может быть записана в форме [12]

$$\begin{aligned} \Delta H &= E_{\text{alloy}} - xE_{\text{BC}} - (1-x)E_{\text{AC}} \\ &= K \left[a_{\text{alloy}}^{-2.5} - xa_{\text{BC}}^{-2.5} - (1-x)a_{\text{AC}}^{-2.5} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где K — параметр модели, который почти для всех соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ равен $1.15 \cdot 10^7$ (кал/мол) $\text{\AA}^{2.5}$ [10]. Твердый раствор будет испытывать спиноподальный распад при условии, что кривая композиционной зависимости свободной энергии имеет точку перегиба. Продуктами спиноподального распада являются два твердых раствора с различным составом. Критерий устойчивости псевдобинарных сплавов можно записать в форме $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$. Область неустойчивости определяется как геометрическое место точек, для которого выполняется условие $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$.

Для объемного твердого раствора кроме химической части свободной энергии необходимо учитывать и упругую составляющую, возникающую из требования когерентного сопряжения фаз [13] с учетом анизотропии кристалла. В работах [14,15] на основе модели регулярного твердого раствора [11] показано, что в четверных твердых растворах полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, имеющих положительную энтальпию образования, при некоторых температурах происходит когерентное разделение фаз с образованием упругих концентрационных доменов с чередующимся составом твердого раствора перпендикулярно направлению наилегчайшего сжатия. Проанализированы и учтены релаксации упругих напряжений на поверхности эпитаксиальных пленок.

В случае, когда твердый раствор представляет собой тонкую эпитаксиальную пленку, а термодинамический процесс идет по пути образования дислокаций несоответствия, то вследствие несогласованности постоянных решетке a_{alloy} с материалом подложки a_{sub} в пленке будут возникать биаксиальные деформации растяжения или сжатия, возникающие в плоскости пленки, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$. Компонента тензора напряжения в перпендикулярном направлении z для кубических кристаллов может быть записана:

$$\tau_z = C_{12}\varepsilon_{xx} + C_{12}\varepsilon_{yy} + C_{11}\varepsilon_{zz}, \quad (4)$$

где C_{11}, C_{12} — упругие постоянные пленки. Принимая во внимание, что для свободного (ростового) направления пленки $\tau_z = 0$, из (4) получим

$$\varepsilon_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{xx}(x). \quad (5)$$

Энергия такой деформации на единицу объема может быть записана [16]:

$$E_s = \frac{E\varepsilon^2}{1-\nu}, \quad (6)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_{xx}$, E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона. Соотношение (6), как частный случай, был получен в работах [1,16]. Кроме того, как было впервые показано в [15], в случае эпитаксиальной пленки энергия упругой деформации изменяется за счет релаксации упругих напряжений на поверхности. В таком случае вместо соотношения (6) более корректно записать

$$E'_s = \frac{C_{11}}{2(C_{11} + C_{12})} \frac{E\varepsilon^2}{1-\nu}. \quad (7)$$

Относительная деформация полностью напряженной эпитаксиальной пленки равна

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_m(x) = \frac{a_{\text{alloy}}(x) - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}}. \quad (8)$$

Зависимость постоянной решетки от состава $a_{\text{alloy}}(x)$ описывалась правилом Вегарда, которое выполняется для твердых растворов полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ с хорошей точностью.

Однако описанная ситуация наблюдается лишь в случае, когда толщина пленки h меньше критической толщины h_c . Если же $h > h_c$, в пленке имеют место процессы пластической релаксации с образованием дислокаций несоответствия, причем чем толще пленка, тем меньше будет ее деформация. Для определения влияния указанных эффектов на термодинамическую устойчивость рассматриваемых твердых растворов заметим, что согласно модели баланса сил [17], действующих на дислокацию, можно записать

$$\varepsilon = A/h, \quad (9)$$

т. е. с ростом толщины эпитаксиальной пленки величина относительной деформации уменьшается, пленка постепенно релаксирует. Здесь параметр A определяется из

условия непрерывности функции $\varepsilon(h)$ в точке $h = h_c$. Тогда из соотношений (8) и (9) получим $A = \varepsilon_m h_c$. Большинство полупроводниковых структур выращиваются на поверхности подложки (001), и именно такую ориентацию мы будем здесь рассматривать.

Теоретическое выражение для критической толщины h_c может быть получено исходя из двух различных приближений, известных как равновесные теории критической толщины. Первое приближение основано на принципе минимума энергии и было впервые предложено Франком и Ван дер Мерве; второе, известное как теория баланса сил, принадлежит Метьюзу и Блейкли (см. обзор [18]). Эти два подхода являются эквивалентными и дают одинаковые величины критической толщины. В наших расчетах мы использовали модель баланса сил, в которой критическая толщина эпитаксиального слоя описывается как [17]

$$h_c = \left(\frac{b}{\varepsilon_m} \right) \frac{1}{8\pi(1+\nu)} \left[\ln \left(\alpha \frac{h_c}{b} \right) + \beta \right], \quad (10)$$

где $\alpha = 4$, $\beta = 1$ [17], b — модуль вектора Бюргерса. Поскольку в полупроводниковых слоях наиболее часто встречаются 60° -дислокации несоответствия в плоскости (001), вектор Бюргерса можно записать в виде $(a/2)\langle 110 \rangle$, тогда $b = a/\sqrt{2}$. В области ядра дислокации напряжения слишком велики, чтобы корректно описывать их в рамках линейной теории упругости. Поэтому мы ввели феноменологический параметр β как меру такого отклонения.

Таким образом, полная свободная энергия Гиббса системы в расчете на единицу объема является суммой химической энергии ΔG и упругой энергии E'_s :

$$G = N_v \Delta G + E'_s, \quad (11)$$

где N_v — количество молей на единицу объема гомогенного твердого раствора до распада. Анализ свободной энергии Гиббса как функции состава твердого раствора и толщины слоя вместе с критерием стабильности позволяет рассчитать границы растворимости. Параметры, использованные для расчетов, были взяты из работы [12].

3. Система $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$

Рассмотрим эпитаксиальный слой $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ на подложке GaSb в рамках описанной выше модели. При низких температурах ненапряженный сплав имеет положительную свободную энергию, которая с возрастанием температуры понижается с образованием на композиционной зависимости двух минимумов, свидетельствующих о возможности спиноподобного распада. Фазовая диаграмма в этом случае представлена на рис. 1 (кривая, отмеченная как relaxed), откуда видно существование критической температуры ($T_c = 477$ К при $x_c = 0.53$), выше которой спиноподобный распад не будет происходить. Значение критической температуры

для ненапряженной пленки хорошо согласуется с теоретическими расчетами ($T_c = 478$ К) других авторов [19]. Если эпитаксиальная пленка полностью напряжена, то быстрое возрастание упругой энергии E'_s (сравнительно с изменением химической энергии — первое слагаемое в формуле (11)) при увеличении содержания In в пленке ведет к тому, что два минимума на композиционной свободной энергии сливаются в один. Это свидетельствует об упругой стабилизации пленки относительно спиноподобного распада [7] и имеет место для тонких псевдоморфных пленок с толщиной меньше критической ($h < h_c$). Однако, когда толщина слоя превышает критическую ($h > h_c$), пленка начинает релаксировать, т.е. упругая энергия пленки [см. (7)–(9)] понижается с возрастанием толщины пленки. При этом область существования спиноподобного распада ($\partial^2 G / \partial x^2 < 0$) остается, хотя и сужается (рис. 1). Асимметрическое сужение области спиноподобного распада и понижение критической температуры можно объяснить, приняв во внимание композиционную зависимость критической толщины пленки $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, выраженной на подложке

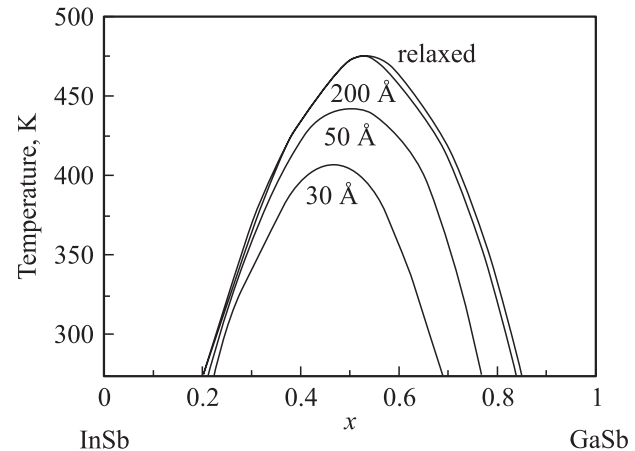


Рис. 1. Фазовые диаграммы спиноподобного распада эпитаксиальных пленок $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$ различной толщины.

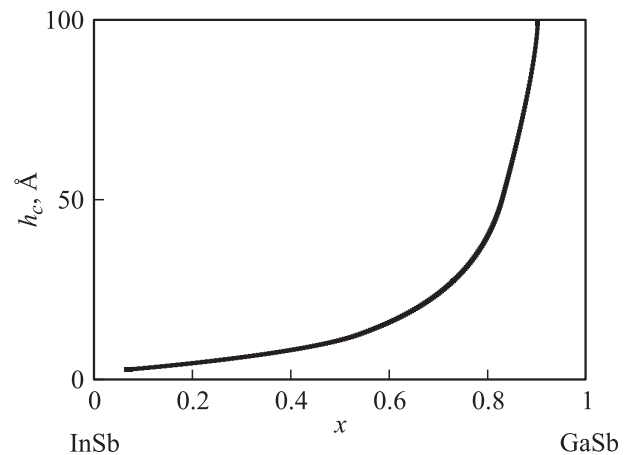


Рис. 2. Зависимость критической толщины h_c эпитаксиальных пленок $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$ от их состава.

GaSb (рис. 2). Граница области несмешиваемости со стороны более высоких концентраций Ga является довольно чувствительной к изменению толщины пленки. Противоположная граница, где концентрация Ga меньше, слабо изменяется с толщиной пленки, причиной чего является большая несогласованность постоянной решетки пленки с подложкой GaSb, а следовательно, меньшая критическая толщина (близкая к нескольким ангстремам). Поэтому пленки с практически произвольной толщиной в этой области составов являются полностью релаксированными, а остаточные напряжения в них довольно малы. Со стороны же больших концентраций Ga вследствие сильной зависимости $h_c(x)$ напряжения достаточно чувствительны к толщине слоя. Пленки $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$ с толщиной, большей чем 200 \AA , практически полностью релаксировали и по своим термодинамическим свойствам приближаются к объемным образцам.

4. Система $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$

Аналогичное поведение можно наблюдать и в сплавах $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, выращенных на подложках InP. Большие значения несогласованности постоянных решетки на границе пленка-подложка приводят к тому, что по сравнению с $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}/\text{GaSb}$ критическая толщина таких пленок является значительно большей (рис. 3), что в свою очередь предопределяет большую асимметрию кривых спиноподобного распада (рис. 4). В частности, для ненапряженного $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ рассчитанная нами критическая температура $T_c = 920 \text{ K}$ при $x_c = 0.54$ неплохо согласуется с экспериментально измеренной 933 K для состава $x = 0.62$ [12], в то время как теоретические расчеты дают $T_c = 961 \text{ K}$ при $x_c = 0.68$ [20]. Со стороны низких концентраций Ga пленка очень чувствительна к внутренним напряжениям, что проявляется в сильном изменении соответствующей границы растворимости (рис. 4) и критической температуры в пленках

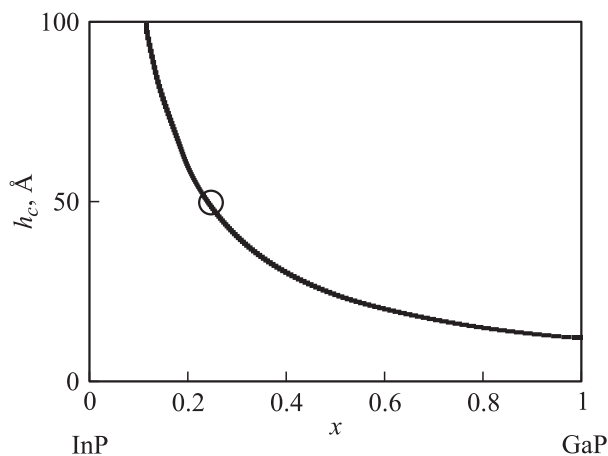


Рис. 3. Зависимость критической толщины h_c эпитаксиальных пленок $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$ от их состава. Кругом отмечены данные из работы [23].

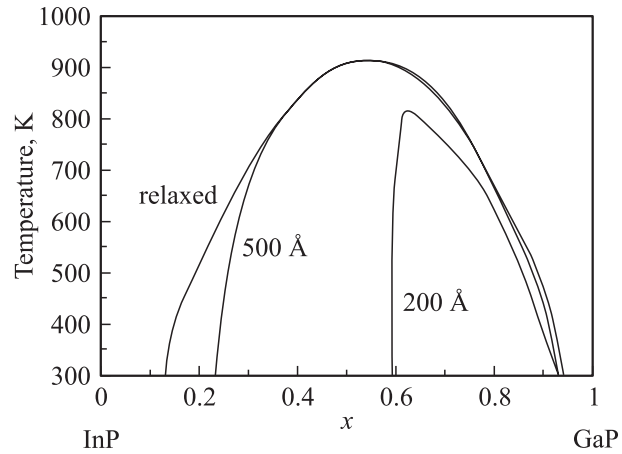


Рис. 4. Фазовые диаграммы спиноподобного распада эпитаксиальных пленок $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{InP}$ различной толщины.

различной толщины. В частности, если для пленки толщиной 200 \AA интервал несмешиваемости при 300 K , по нашим расчетам, равен $0.59 < x < 0.92$ ($T_c = 818 \text{ K}$), то для пленки толщиной 500 \AA последний составляет $0.23 < x < 0.93$ ($T_c = 918 \text{ K}$), и пленка почти релаксировала, т. е. остаточные напряжения близки к нулю.

5. Система $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaSb}$

К высококачественным пленкам $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, необходимым для создания новых оптоэлектронных приборов среднего инфракрасного диапазона, предъявляются требования почти полного согласования постоянных решеток пленка-подложка для обеспечения их улучшенных свойств [21]. Было найдено, что этим требованиям удовлетворяет подложка GaSb, которая является полностью согласованной с пленкой $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ при $x \approx 0.09$. Рассчитанная нами композиционная зависимость критической толщины таких пленок представлена

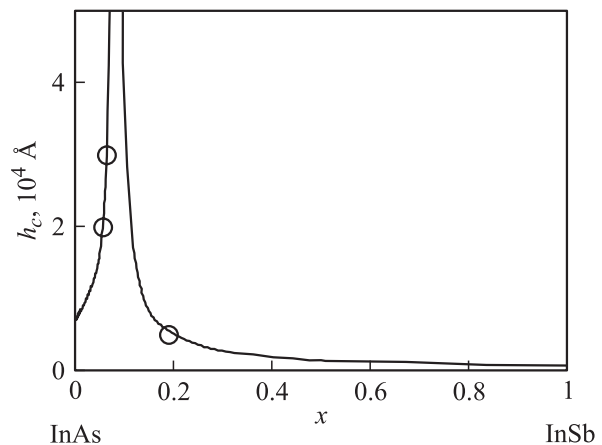


Рис. 5. Зависимость критической толщины h_c эпитаксиальных пленок $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaSb}$ от их состава. Кругами отмечены данные из работы [22].

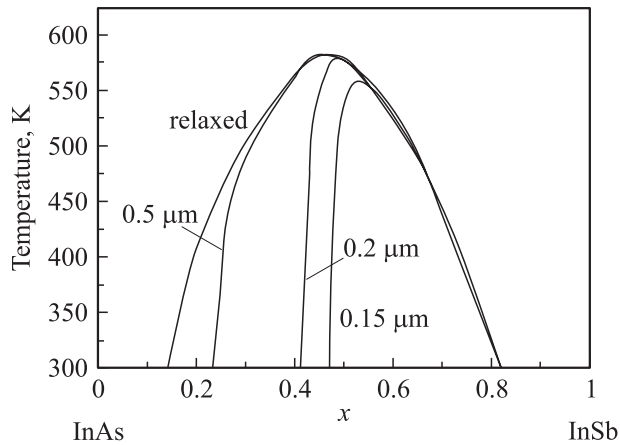


Рис. 6. Фазовые диаграммы спиноподального распада эпитаксиальных пленок $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x/\text{GaSb}$ различной толщины.

на рис. 5 и хорошо согласуется с экспериментальными данными [22,23]. Это дает нам основания перейти к расчету области спиноподального распада исследуемых эпитаксиальных пленок $\text{InAsSb}/\text{GaSb}$ (рис. 6). Для ненапряженного объемного сплава критическая температура спиноподального распада $T_c = 584\text{ K}$ при $x_c = 0.46$, а область несмешиваемости составляет $0.13 < x < 0.83$ (при $T = 300\text{ K}$). Пленки толщиной 1 мкм и выше являются практически полностью релаксированными, в которых остаточные напряжения близки к нулю. Уменьшение толщины эпитаксиальных пленок ведет к сужению области несмешиваемости. В частности, для пленок толщиной 0.15 мкм последняя равна $0.47 < x < 0.82$, а при меньших толщинах и вовсе исчезает.

6. Заключение

Введение феноменологического параметра в формулу Метьюза–Блейкли позволило удовлетворительно согласовать теоретически рассчитанные значения критических толщин эпитаксиальных пленок с экспериментально известными.

Расчитаны интервалы несмешиваемости и критические температуры спиноподального распада тройных полупроводниковых систем Ga–In–Sb, Ga–In–P и In–As–Sb с учетом деформационной энергии, а также релаксации упругих напряжений на поверхности эпитаксиальных пленок, так же как и эффекта пластической релаксации, обусловленного дислокациями несоответствия. Показано, что такой учет упругой энергии ведет к сужению области спиноподального распада и понижению его критической температуры.

Список литературы

- [1] S.C. Jain, M. Willander, H. Maes. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 641 (1996).
- [2] A. Rogalski. *Progr. Quant. Electron.*, **13**, 191 (1989).

- [3] C-H. Lin, S.S. Pei, H.Q. Le, J.R. Meyer, C.L. Felix. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3281 (1997).
- [4] M.V. Maximov, A.F. Tsatsul'nikov, B.V. Volovik, D.A. Bedarev, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, N.A. Maleev, V.M. Ustinov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, R. Heitz, N.N. Ledentsov, D. Bimberg. *Physica E*, **7**, 326 (2000).
- [5] В.И. Фистуль. *Распад пересыщенных твердых растворов* (М., Металлургия, 1977).
- [6] В.А. Елюхин, Л.П. Сорокина. *ДАН СССР*, **287**, 1384 (1986).
- [7] G.B. Stringfellow. *J. Electron. Mater.*, **11**, 903 (1982).
- [8] E.D. Fitzgerald, S.B. Samavedam, Y.H. Xie, L.M. Giovane. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 1048 (1997).
- [9] J.H. Van der Merve, W.A. Jesser. *J. Appl. Phys.*, **63**, 1509 (1988).
- [10] G.B. Stringfellow. *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**, 1749 (1973).
- [11] M. Ilegems, M.B. Panish. *J. Phys. Chem. Sol.*, **35** 409 (1974).
- [12] A. Chen, A. Sher. *Semiconductor Alloys: Physics and Material Engineering* (N.Y., Plenum Press, 1995).
- [13] А.Г. Хачатурян. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М., Наука, 1974).
- [14] И.П. Ипатова, В.Г. Малышкин, А.Ю. Маслов, В.А. Шукин. *ФТП*, **27**, 285 (1992).
- [15] I.P. Ipatova, V.G. Malyshkin, V.A. Shchukin. *J. Appl. Phys.*, **74**, 7198 (1993).
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости* (М., Наука, 1987) § 5.
- [17] R. Beanland, D.J. Dunstan, P.J. Goodhew. *Adv. Phys.*, **45**, 87 (1996).
- [18] S.C. Jain. *Germanium–Silicon Strained Layers and Heterostructures* (Boston, MA, Academic, 1994).
- [19] C. Lin, A.Z. Li. *J. Cryst. Growth*, **203**, 511 (1999).
- [20] S.-H. Wei, L.G. Ferreira, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **41**, 8240 (1990).
- [21] A. Rakovska, V. Berger, X. Marcadet, B. Vinter, K. Bouzehouane, D. Kaplan. *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, 34 (2000).
- [22] M.A. Marciniak, R.L. Hengehold, Y.K. Yeo. *J. Appl. Phys.*, **84**, 480 (1998).
- [23] G.M. Cohen, P. Zisman, G. Bahir, D. Ritter. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 2639 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

The thermodynamic stability of GaInSb, InAsSb, and GaInP epitaxial films

V.G. Deibuk

Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract The range of miscibility of ternary Ga–In–Sb, Ga–In–P and In–As–Sb epitaxial thin films are calculated in the frame of delta lattice parameters model by taking into account the effects of biaxial strain and plastic relaxation. The numerical results show that decreasing of epilayer thickness makes ranges of miscibility narrower and finally to disappear as the epilayer thickness decreases. We obtained satisfactory agreement between calculated and experimental data of the critical thickness of epilayers by introducing a phenomenological parameter in Matthews–Blakeslee formulae.