

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$

Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г., Белогорохов А. И.,  
Виноградова Г. И., Гогаладзе Д. Т., Долгинов Л. М.,  
Малькова Н. В., Новикова В. М., Осипова А. Н.

Показано, что спектр фононов и механизм рассеяния электронов неоднозначно связаны с составом твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Обнаружена зависимость частоты, силы осцилляторов  $TO$ -фононов  $\text{In}-\text{As}$  и  $\text{Ga}-\text{As}$  в эпитаксиальных слоях (ЭС)  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  от температуры их выращивания. В интервале температур роста  $750-550^\circ\text{C}$  эти характеристики имеют экстремум при температуре  $650^\circ\text{C}$ , которая также является критической и для процесса рассеяния электронов. При этой температуре роста изменяется масштаб флуктуаций решеточного потенциала. Предполагается, что при изменении температуры кристаллизации происходит изменение характера распределения компонент твердого раствора от хаотического (при  $750^\circ\text{C}$ ) через упорядочение к кластерированию. Движущей силой фазовых превращений является энергия упругой деформации, обусловленная различием периодов решеток бинарных соединений, составляющих тройной раствор.

Большинство физических процессов в многокомпонентных полупроводниковых твердых растворах трактуются с позиций статистического распределения компонент по узлам кристаллической решетки. Однако бинарные соединения, на основе которых образуются твердые растворы типа  $\text{A}_x^{\text{III}}\text{B}_{1-x}^{\text{V}}$ , обладают отличающимися постоянными решетки. Это вызывает появление в кристаллической решетке твердого раствора упругих искажений и может приводить к фазовым переходам, понижающим упругую энергию системы с возникновением ближнего или дальнего упорядочения (или сверхструктур), а также к кластерированию [1-4]. Типичным проявлением энергетической нестабильности такого рода систем является спинодальный распад. Отклонение распределения компонент от статистического проявляется в различных физических явлениях. Например, в изменении ширины запрещенной зоны, в изменении характера рамановского рассеяния и рассеяния электронов, уширении линий люминесценции, что наблюдалось, например, в  $\text{InGaP}$ , а также в  $\text{InGaAs}$ , где имеется достаточно большое различие постоянных решеток, составляющих твердый раствор бинарных соединений ( $\Delta a/a = 7.39$  и  $6.92\%$  соответственно) [5-8].

Распределение атомов в твердом растворе, изменение длины связей между ними, а соответственно и упругая энергия, аккумулирующаяся на связях, взаимообусловлены. Информация о степени и характере атомного упорядочения (разупорядочения) может быть, например, получена из характеристик оптических фононов. Существенное влияние на характер распределения атомов в кристаллической решетке твердого раствора, обусловленный вышеупомянутыми фазовыми превращениями, должны оказывать тепловые условия выращивания.

Целью настоящей работы было установление связей между температурой наращивания эпитаксиальных слоев (ЭС) в системе  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  и спектром оптических фононов, а также особенностями рассеяния электронов в данном тройном растворе.

Исследованные ЭС  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$   $n$ - и  $p$ -типа проводимости были получены методом жидкофазовой эпитаксии на высокоомных подложках  $\text{InP}$ , ориентиро-

ванных по плоскости (100) Температура роста ЭС варьировалась в интервале  $T_p = 750 - 550$  °С. Постоянство среднего состава слоев контролировалось методом электронно-зондового спектрального анализа и по длине волны излучения. Толщина слоев составляла 2.5—13 мкм. Концентрация носителей заряда в ЭС была менее  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Величина несоответствия периодов решетки подложки и ЭС  $\Delta a/a$  не превышала  $1 \cdot 10^{-3}$ . Электрические характеристики (эффект Холла и электропроводность) изучались в интервале 77—400 К. Для изучения спектра оптических фононов использовалась спектроскопия инфракрасного отражения. Спектры отражения и пропускания регистрировались на быстросканирующем фурье-спектрометре IFS—113v (Брукер) при  $T = 300$  К. Спектральное разрешение во всем интервале длин волн не менее  $1$  см<sup>-1</sup>. Имеющаяся возможность большого числа «сканов» (256) позволила значительно улучшить отношение сигнал/шум.

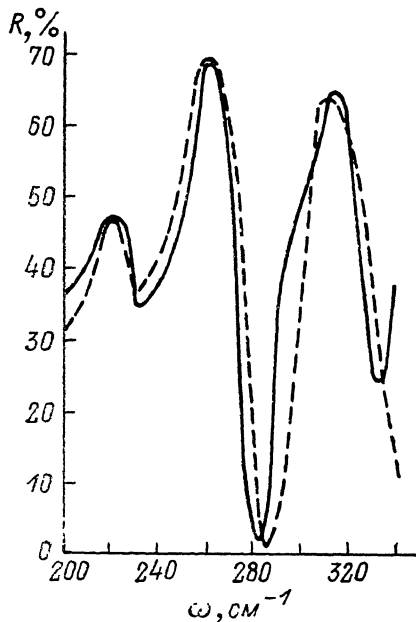


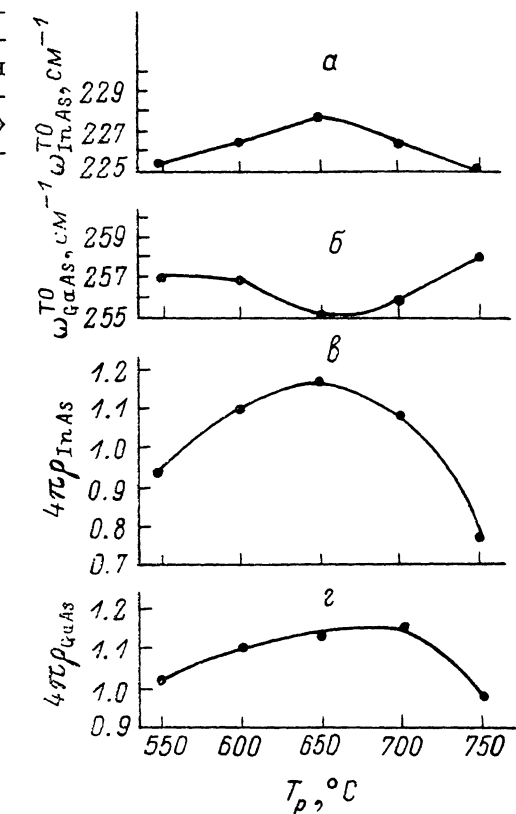
Рис. 1. Спектр отражения в гетероструктуре  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ .

Сплошная линия — эксперимент, пунктирная — теория [10] для параметров:  $\omega_1 = 229$  см<sup>-1</sup>,  $\omega_2 = 260.3$  см<sup>-1</sup>,  $\omega_3 = 314$  см<sup>-1</sup>,  $\rho_1 = 0.026$ ,  $\rho_2 = 0.166$ ,  $\rho_3 = 0.26$ ,  $\gamma_1 = 5.7$ ,  $\gamma_2 = 10.4$ ,  $\gamma_3 = 7.2$ .

Рис. 2. Зависимость характеристик  $TO$ -фононов в  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  от температуры роста ЭС.

Типичные спектры отражения изучений гетерокомпозиции приведены на рис. 1. Спектры отражения состоят из трех решеточных полос, что соответствует числу «элементарных ячеек» в гетерокомпозиции: две полосы, связанные с ячейками  $\text{In}-\text{As}$  и  $\text{Ga}-\text{As}$  ( $\omega_1 = 225$  и  $\omega_2 = 260$  см<sup>-1</sup>), являются результатом двухмодового поведения твердых растворов  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при  $x > 0.25$  [9], третья полоса ( $\omega_3 = 305$  см<sup>-1</sup>) обусловлена ячейками  $\text{In}-\text{P}$  в подложке. Интерпретация полученных спектров проводилась с позиций осцилляторной модели, учитывающей наличие набора эффективных осцилляторов, дающих вклад в диэлектрическую проницаемость. Параметры системы, т. е. характеристики осцилляторов (частота  $TO$ -фононов, сила осцилляторов и параметры затухания) выбирались из условия наилучшего согласия расчетов с экспериментом с учетом возможной интерференции [10]. Пример такой подгонки параметров также приведен на рис. 1.

Все характеристики  $TO$ -фононов в твердом растворе, полученные из спектров отражения, немонотонно меняются с температурой роста ЭС (рис. 2).



При понижении температуры роста от  $750^\circ\text{C}$  частота  $\omega_{\text{InAs}}^{\text{TO}}$  в ЭС растет, достигает максимального значения при  $650^\circ\text{C}$ , и при дальнейшем снижении температуры выращивания падает. Напротив, частота  $\omega_{\text{GaAs}}^{\text{TO}}$  в ЭС, выращенных при  $650^\circ\text{C}$ , минимальна. Максимальная сила обоих осцилляторов достигается в ЭС, выращенных при  $T_p = 650^\circ\text{C}$ .

Изменение характеристик фононов, наблюдающееся при постоянстве среднего состава кристаллов, говорит об изменении характера межатомного взаимодействия, а также длин связей между атомами с температурой роста.

Только в ЭС, выращенных при высоких температурах ( $T_p = 750^\circ\text{C}$ ), значения частот  $\omega_{\text{InAs}}^{\text{TO}} = 225$  и  $\omega_{\text{GaAs}}^{\text{TO}} = 259 \text{ см}^{-1}$  удовлетворительно согласуются с частотами фононов ( $224.5$  и  $257 \text{ см}^{-1}$  соответственно) для случая статистического распределения компонент в кристаллической решетке, рассчитанными по усовершенствованной модели ячеечных однородных смещений [11].

Исходя из этого, можно предположить, что в «высокотемпературных» ЭС ( $T_p = 750^\circ\text{C}$ ) распределение компонент наиболее близко к хаотическому. Все изменения параметров осцилляторов в ЭС, выращенных при  $T_p < 750^\circ\text{C}$ , определяются отклонением распределения компонент в решетке от статистического.

Отклонение от случайного распределения атомов в тройном твердом растворе  $A_xB_{1-x}C$  может быть описано параметром  $\beta = 1 - P_{AB}/x$ , где  $P_{AB}$  вероятность того, что атом  $A$  является ближайшим соседом атома  $B$ . Если величина  $\beta < 0$ , в системе имеет место упорядочение. При  $\beta > 0$  в системе происходит кластерирование. И упорядочение, и кластерообразование понижают величину упругой энергии, являющейся весьма существенной составляющей энтальпии смещения твердого раствора [2].

В [7] в рамках кластерной модели показано, что при кластерировании с увеличением параметра  $\beta$  частота колебаний фононов  $\omega_{\text{InAs}}^{\text{TO}}$  понижается, а  $\omega_{\text{GaAs}}^{\text{TO}}$  возрастает. Следовательно, наблюдаемое изменение частот фононов в ЭС с  $T_p > 650^\circ\text{C}$  (рис. 2) не связано с кластерированием. Видимо, в этом температурном интервале имеет место упорядочение твердого раствора ( $\beta < 0$ ), возрастающее с понижением  $T_p$ , что согласуется с выводами [2]. Характер изменения частот осцилляторов в ЭС позволяет установить, что в результате упорядочения происходит сжатие связи In—As и растяжение связи Ga—As.

Подчеркнем, что источником упругих напряжений, вызывающих изменения длин связей в данном случае, не является несоответствие периодов решетки подложки и слоя или различие их коэффициентов термического расширения. Действительно, был выполнен расчет напряжений в предположении их макроскопической изотропности согласно [11]. Внутреннее давление, соответствующее сдвигу частот при изменении температуры роста от  $750$  до  $650^\circ\text{C}$ , составляет  $+6 \cdot 10^9$  и  $-9 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup> для связей Ga—As и In—As соответственно. Макронапряжения в ЭС из-за несоответствия  $\Delta a/a \leq 10^{-3}$  не превышают  $8 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>, т. е. на порядок ниже, чем на связях. Что касается термических напряжений, то они также существенно меньше по абсолютной величине и, кроме того, с понижением температуры роста понижаются, что противоречит обнаруженному нами возрастанию упругой энергии на связях.

В этой же области температур роста ЭС возрастает сила осциллятора в особенности  $\rho_{\text{InAs}}$ , что говорит об увеличении ионной составляющей связи из-за упругой деформации сжатия.

При дальнейшем понижении температуры роста  $T_p < 650^\circ\text{C}$  преобладающим становится процесс кластерообразования. На это указывает характер изменения частот  $\omega_{\text{InAs}}^{\text{TO}}$  и  $\omega_{\text{GaAs}}^{\text{TO}}$  в сопоставлении с расчетными данными для различных  $\beta$ , полученными в [7].

Температура  $650^\circ\text{C}$  является критической и для процесса рассеяния электронов. В [6, 8] было показано, что в ЭС  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  помимо рассеяния носителей заряда на колебаниях решетки и кулоновском потенциале примесей имеет место «дополнительный» механизм рассеяния, обусловленный нестатистическими флуктуациями решеточного потенциала. При  $T_p \leq 650^\circ\text{C}$  температурная зависимость подвижности электронов  $\mu_{\text{дон}}$ , обусловленная этим механизмом, под-

чиняется в исследованных ЭС степенному закону  $\mu_{\text{доп}} \sim T^{-n}$  ( $n=0.5-1$ ). В ЭС, полученных при  $T_p \geq 650^\circ\text{C}$ , зависимость  $\mu_{\text{доп}}(T)$  резко меняется и рассеяние электронов приобретает резонансный характер (рис. 3). Такая трансформация зависимости  $\mu(T)$  была получена в [13] при расчете рассеяния на флуктуациях потенциала решетки, моделируемых сферически симметричной потенциальной ямой радиуса  $r$  при переходе от случая  $kr < 1$  к реализации условия  $kr \gg 1$  ( $k$  — волновое число). Таким образом, при изменении температуры эпитаксиального роста меняется масштаб флуктуаций. При  $T_p \approx 650^\circ\text{C}$  масштаб флуктуаций  $\approx 100 \text{ \AA}$ . Наличие в ЭС, выращенных при этой  $T$ , микро неоднородностей такого масштаба подтверждается данными, полученными с использованием других методов исследования [13-15].

Из представленных данных следует, что как фоновый спектр, так и особенности рассеяния электронов в ЭС твердого раствора  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  неоднозначно определяются составом, а в значительной степени зависят от тепловых условий

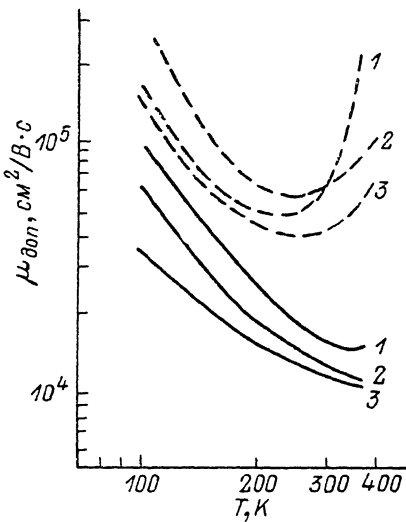


Рис. 3. Температурная зависимость дополнительной подвижности в ЭС с концентрацией электронов  $n$ , выращенных при разных  $T_p$ .

$T_p=700^\circ\text{C}$  (пунктирные кривые);  $n$ : 1 —  $5 \cdot 10^{16}$ , 2 —  $8 \cdot 10^{15}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{16}$ .  $T_p=600^\circ\text{C}$  (сплошные кривые);  $n$ : 1 —  $8 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $6 \cdot 10^{15}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{16}$ .

выращивания: прежде всего от температуры эпитаксиального роста. При изменении температуры кристаллизации в интервале  $750-550^\circ\text{C}$  происходит изменение характера распределения компонент твердого раствора от хаотического (при  $750^\circ\text{C}$ ) через упорядочение к кластерированию. Движущей силой возникновения такого рода микро неоднородностей по составу и связанных с ними микрофлуктуаций решеточного потенциала является энергия упругой деформации, обусловленная различием периодов решеток, бинарных соединений, составляющих тройной раствор. В области температур  $750-650^\circ\text{C}$  преобладающими являются фазовые превращения, приводящие к образованию микрообластей упорядоченного раствора сравнительно большой протяженности ( $r \geq 100 \text{ \AA}$ ). При более низких температурах превалирует образование мелких кластеров ( $r < 100 \text{ \AA}$ ), являющихся скорее всего продуктом процесса спинодального распада. Как в том, так и в другом случаях очевидно наличие существенных кинетических ограничений на пути происходящих фазовых переходов, так что ЭС представляет собой некое метастабильное состояние тройного твердого раствора в системе, где проявляются эффекты расслаивания. Важно подчеркнуть, что в такого рода метастабильных твердых растворах возможно, по-видимому, проявление как эффектов упорядочения, так и эффектов спинодального распада в зависимости от тепловых условий роста. Учитывая, что процесс кластерирования, связанный со спинодальным распадом, происходит в области сравнительно низких температур (когда имеют место существенные диффузионные ограничения на пути его осуществления), реальным представляется его протекание непосредственно на поверхности фронта кристаллизации (поверхностный спинодальный распад). При этом возможна генетическая связь спинодального распада с процессом упорядочения, формирующим определенный потенциальный рельеф ростовой поверхности.

В заключение необходимо отметить, что все приведенные результаты относятся к ЭС с  $\Delta a/a \leq 1 \cdot 10^{-3}$ . Полученные нами предварительные результаты указывают на то, что изменение величины рассогласования периодов кристаллических решеток на гетерогранице, приводящее к упругим напряжениям несоответствия (в пределах области когерентного роста), вызывает существенное изменение наблюдаемой картины. Существенные изменения должны происходить и при срыве когерентного роста в результате релаксации напряжений с образованием сетки дислокаций несоответствия.

#### Список литературы

- [1] Елюхин В. А., Сорокина Л. П. // ДАН СССР. 1986. Т. 287. С. 1384—1386.
- [2] Ichimura M., Sasaki A. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 10. P. 4715—4720.
- [3] Kuan T. S., Wang W. I., Wilkie E. L. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 1. P. 51—63.
- [4] Norman A. G., Booker G. R. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 10. P. 4715—4720.
- [5] Gomio A., Kobayashi K., Kawata S., Hino I., Suzuki T., Yuasa Y. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. P. 387.
- [6] Виноградова Г. И., Гогаладзе Д. Т., Долгинов Л. М., Малькова Н. В., Мильвидский М. Г., Соловьева Е. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 7. С. 1177—1181.
- [7] Kakimoto K., Katoda T. // Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 8. P. 1022—1029.
- [8] Marsh J. // J. Appl. Phys. 1982. V. 41. N 8. P. 732—734.
- [9] Yamasaki S., Ushirokawa A., Katoda T. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 7. P. 3722—3729.
- [10] Зингер Г. М., Ипатова И. П., Рыскин А. Н. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 1. С. 24—42.
- [11] Inoshita T. // J. Appl. Phys. 1984. V. 51. N 7. P. 2056—2064.
- [12] Cerdeira F., Buchenaues C. I., Pollak F. H., Cardona M. // Phys. Rev. 1972. В. 5. P. 580.
- [13] Hong W., Bhattacharya P. K., Singh J. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 10. P. 618—620.
- [14] Берман Л. В., Ларинов С. И., Петров А. И. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 3. С. 536—538.
- [15] Chu S. N., Nakahara S., Strege K. E., Jonston W. D. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 10. P. 4610—4615.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт  
редкометаллической промышленности  
Москва

Получена 25.12.1990  
Принята к печати 2.01.1991