

01;05;11;12

## **Закономерности ПЭМ изображений с дилатационным контрастом и адекватность моделей неравновесного упорядочения в композициях $A_3B_5$**

© К.С. Максимов, С.К. Максимов

Московский институт электронной техники

Поступило в Редакцию 15 сентября 1997 г.

Приведены выражения для полей упругих смещений и упругой компоненты ошибки возбуждения для композиционно модулированного кристалла. Для спонтанно модулированной композиции GaAsP/GaAs сопоставлены расчетные и экспериментальные просвечивающие электронно-микроскопические изображения с дилатационным контрастом. Продемонстрировано, что экспериментальные изображения соответствуют непрерывным вариациям состава, которые возможны в "синергической" модели неравновесного упорядочения.

Эпитаксия соединений  $A_3B_5$  сопровождается неравновесным упорядочением [1–3]: композиционной автомодуляцией [1–3,5] и атомным порядком [3,6]. Два типа упорядочения объясняются в рамках разных моделей [3,5]. Для атомного порядка доказана его связь с реконструкцией поверхности [3]. Оба типа упорядочения наблюдаются в одних и тех же структурах и при тех же процессах [2]. Поэтому в [7,8] они интерпретируются в рамках единой модели, основанной на предположении, что реконструкция поверхности ведет к возрастанию энергии смещения ( $\Omega$ ). Эта гипотеза противоположна гипотезе [2], связывающей атомный порядок в  $A_3B_5$  с уменьшением  $\Omega$ , обусловленным этой же реконструкцией. Гипотеза [2] подтверждена расчетами методом молекулярной динамики с использованием псевдопотенциала [6], однако эти расчеты содержат ряд допущений. Поэтому вопрос об адекватности [3,6] или [7,8] должен решаться на основе экспериментальной проверки.

Экспериментально проще проверить закономерности автомодуляции, для которой модель [7,8] конкурирует с моделью сопрягающихся фаз, объясняющей автомодуляцию равновесным спиноподальным распадом [9–11].

Нами изучалась композиция  $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y(001)\text{GaAs}$ , полученная из газовой фазы [1,3] и состоящая из слоя протяженностью  $\approx 20 \mu\text{m}$ , сформировавшегося при плавном увеличении доли GaP от  $y = 0$  до  $y = 0.4$ , и слоя, для которого условия выращивания должны обеспечить  $y = \text{const} = 0.4$ . В этой композиции вдоль направления роста [001] возникает спонтанная осцилляция состава с периодом, достигающим сотен nm, и амплитудой  $\Delta x$  в несколько mol. % [1], что позволяет изучать модуляцию с помощью просвечивающих электронно-микроскопических изображений (ЭМИ).

Контраст на ЭМИ определяется вариациями ошибки возбуждения  $w$  [12]:

$$w = w_e + w_B,$$

где  $w_e$  — часть суммарной ошибки, вызванная упругими деформациями решетки, а  $w_B$  обусловлено отклонением кристалла от точного брэгговского положения.

На основе [13] смещения в объекте, состоящем из двух упруго сопряженных объемов с изменяющимися параметрами решетки, описываются выражением

$$\mathbf{u} = \varepsilon_{yy}(\mathbf{x}_c - \mathbf{X}_m) + \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \mathbf{e}'_1 \left[ \int_0^{(\mathbf{x}_c - \mathbf{X}_m) \cdot \mathbf{e}'_1} \frac{\Delta a}{a_0} dx' - \varepsilon_{yy} ((\mathbf{x}_c - \mathbf{X}_m) \cdot \mathbf{e}'_1) \right], \quad (1)$$

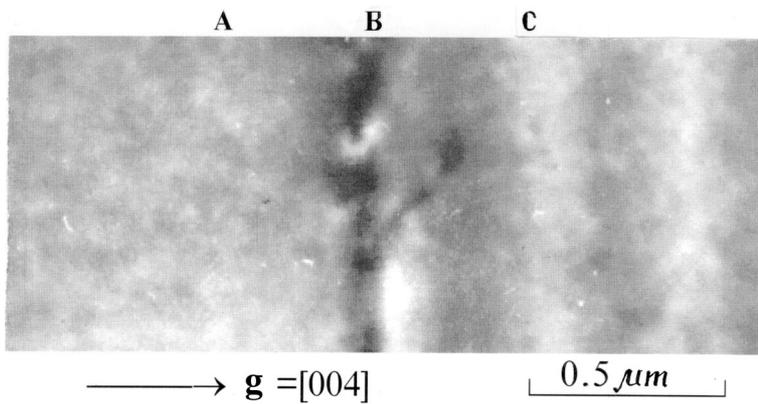
где  $\mathbf{u}$  — вектор смещения;  $\varepsilon_{yy}$  — постоянная по всему объекту деформация в направлениях, перпендикулярных направлению изменения решетки,  $\mathbf{x}_c$  — вектор текущей точки;  $\mathbf{X}_m$  — вектор точки, лежащей на границе раздела посередине кристалла;  $\sigma$  — коэффициент Пуассона,  $\mathbf{e}'_1$  — орт вдоль направления изменений состава;  $\Delta a$  — вариация параметра решетки;  $a_0$  — параметр усредненной решетки.

Выражение (1) позволяет рассчитать  $w_e$ :

$$w_e = \xi_g \left[ \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} (\mathbf{g}_0 \cdot \mathbf{e}'_1) \left( \mathbf{B} \cdot \mathbf{e}'_1 + \theta_0 \frac{\mathbf{g}_0 \cdot \mathbf{e}'_1}{g_0} \right) \left( \frac{\Delta a}{a_0} - \varepsilon_{yy} \right) + \theta_0 \varepsilon_{yy} g_0 \right], \quad (2)$$

где  $\xi_g$  — расстояние экстинкции,  $\mathbf{g}_0$  — эффективный дифракционный вектор усредненной решетки,  $\mathbf{B}$  — орт направления пучка электронов,  $\theta_0$  — половина угла рассеяния. В расчетах принималось, что  $\sigma = 0.32$ .

Для GaAsP/GaAs наблюдаются ЭМИ двух типов. Если направление модуляции лежит в плоскости изображения, то возникают ЭМИ с

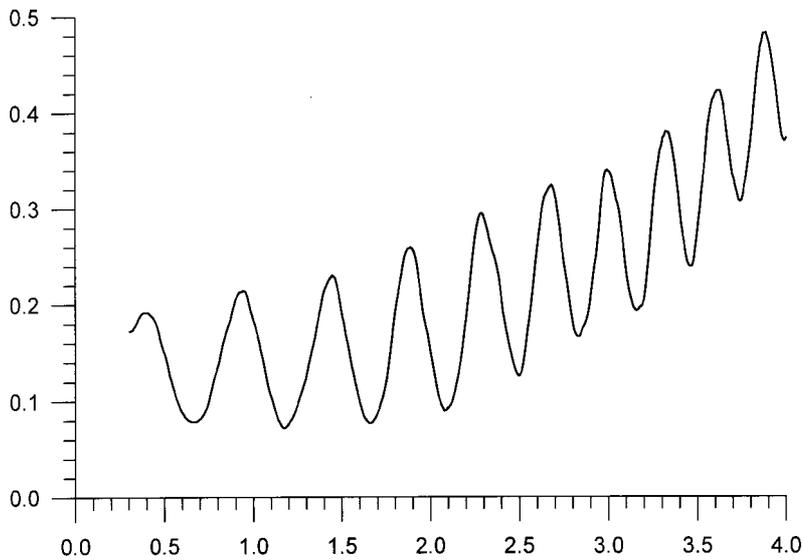


**Рис. 1.** Участок гетерокомпозиции GaAsP/GaAs, проекция [110]; темное поле; А — немодулированный участок слоя GaAsP; В — 2-я сетка несоответствия, С — область спонтанной композиционной модуляции.

дилатационным контрастом [14,15]. Если оно наклонено относительно этой плоскости, то возникают ЭМИ наклонных границ, на которых при интерференции волн, рассеянных различными частями бикристалла, возникает специфический интерференционный контраст [14].

Для ЭМИ с дилатационным контрастом, использованных в данной работе, можно показать, что при постоянной толщине и ошибке возбуждения  $w_B$  светлые участки соответствуют областям с большей долей GaAs, а одинаковому уровню интенсивности отвечают одинаковые составы.

При движении вдоль направления роста [001] из подложки GaAs в эпитаксиальный слой  $\text{GaAs}_{1-y}\text{P}_y$  на ЭМИ, соответствующих отражению 004 и плоскости проекций (110), структура гетерокомпозиции меняется следующим образом [1,2]. В подложке GaAs дефекты структуры отсутствуют. Граница подложка/эпитаксиальный слой отмечена 1-й сеткой несоответствия. От гетерограницы в глубь эпитаксиального слоя на  $\approx 5 \mu\text{m}$  простирается участок, свободный от модуляции. На границе между немодулированным и спонтанно модулированным объемами лежит 2-я сетка несоответствия (рис. 1). Осцилляция интенсивности, обусловленная композиционной модуляцией, наблюдается и для градиентного слоя, и для слоя с  $\langle y \rangle = 0.4$  (рис. 1, 2).



**Рис. 2.** Профиль интенсивности вдоль [001]; темное поле в рефлексе  $1\bar{1}3$ ; проекция [110]; по оси  $x$  — расстояние в  $\mu\text{m}$ ;  $y$  — относительная интенсивность; профиль получен за счет осреднения  $> 400$  индивидуальных сканирований; возрастание среднего уровня интенсивности к правому краю обусловлено изменением  $w$  в результате изгиба фольги; на участке, которому соответствует профиль, мольная доля GaP возрастает на  $\approx 10\%$ ; при изменении состава меняется период осцилляции, а амплитуда осцилляции остается практически неизменной.

При удалении от гетерограницы и изменении соотношений между мольными долями GaAs и GaP меняется период осцилляции и отношение между суммарной протяженностью участков, обогащенных GaAs или GaP, но амплитуда осцилляции интенсивности (пропорциональная амплитуде вариаций состава) остается практически постоянной на всем протяжении модулированной композиции (рис. 2), что согласуется с обеими сопоставляемыми моделями. Существование начального немодулированного слоя также отвечает обеим моделям автомодуляции.

Если приписывать различия в уровнях интенсивности на ЭМИ слоя, предшествующего 2-й сетке несоответствия, и контуров на ЭМИ

модулированной структуры исключительно различиям в составах, то в доменах, обогащенных GaAs, его содержание выше, чем в слое до сетки, что отвечает модели [7,8]. Однако это заключение нуждается в подтверждении, поскольку объемы, разделенные сеткой несоответствия, деформированы по-разному.

Интенсивность на рис. 2 осциллирует плавно. На ЭМИ в рефлексе 220, где дилатационный контраст гаснет, наблюдаются вариации контраста, обусловленные растрвом поверхности, присутствующие также на рис. 1, но масштаб этих вариаций много меньше периода осцилляции и растрв не имеет периодичности. Поэтому плавность осцилляции интенсивности нельзя объяснять вариациями толщины объекта, синхронными с изменениями состава. Плавность осцилляции интенсивности не может также объясняться поверхностной релаксацией, поскольку влияние поверхности ведет к обострению вариаций интенсивности на темнопольных ЭМИ даже при синусоидальных изменениях состава [16]. Для дилатационных ЭМИ плавность осцилляции интенсивности отражает непрерывность вариаций периода решетки, т. е. связана с непрерывными изменениями состава.

В модели [7,8] существуют две стадии параболических изменений состава и две скачкообразных. Спинодальный распад ведет к возникновению двух фаз постоянного состава, разделенных переходной областью, протяженность которой определяется расстоянием межатомного взаимодействия, т. е. не превышает  $\approx 1$  nm [13].

Моделирование ЭМИ объектов, состав которых изменяется в соответствии с моделью [9–11], даже при переходных областях в десятки нанометров, исключает применение этой модели для объяснения плавной осцилляции интенсивности. Наблюдаемые особенности дилатационных ЭМИ лучше соответствуют модели [7,8], при этом в варианте, когда параболические изменения состава внутри композиционных доменов превышают скачкообразные на междоменных границах.

## Список литературы

- [1] Максимов С.К., Нагдаев Е.Н. // ДАН СССР. 1979. Т. 245. № 6. С. 1369–1372.
- [2] Maksimov S.K. // Proc. Inst. Phys. Conf. 1991. V. 117. P. 491–498.
- [3] Chevalier J.-P., Portier R. // Proc. Inst. Conf. 1991. V. 117. P. 453–461.
- [4] Максимов С.К., Бондаренко Л.А., Петров А.С., Кузнецов В.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 628–631.

- [5] Максимов С.К. // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 315–322.
- [6] Bernard J.E., Froyen S., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 1178–1201.
- [7] Максимов С.К., Максимов К.С., Ильичев Э.А. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. В. 6. С. 412–417.
- [8] Максимов К.С., Максимов С.К. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 4. С. 60–63.
- [9] Ипатов И.П., Малышкин В.Г., Маслов А.Ю., Щукин В.А. // ФТП. 1993. Т. 27. В. 2. С. 285–298.
- [10] Mahajan S. // Materials Sc. & Eng. B. Solid State. 1995. V. 32. N 3. P. 187–196.
- [11] Gonzalez L., Gonzales Y., Aragon G. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. N 6. P. 3327–3332.
- [12] Хири П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. // Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
- [13] Хачатурян А.Г. // Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [14] Maksimov S.K., Nagdaev E.N. // Phys. stat. sol. (a). 1981. V. 68. N 2. P. 645–652.
- [15] Maksimov S.K., Nagdaev E.N. // Phys. stat. sol. (a). 1982. V. 69. N 2. P. 505–512.
- [16] Treasy M.M.J., Gibson J.M., Howie A. // Phil. Mag. A. 1985. V. 51. P. 380–411.