

Спонтанно формирующиеся периодические InGaAsP-структуры с модулированным составом

© Н.А. Берт, Л.С. Вавилова, И.П. Ипатова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, А.А. Ситникова, И.С. Тарасов, В.А. Щукин

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

(Получена 23 октября 1998 г. Принята к печати 2 ноября 1998 г.)

Методами фотолюминесценции и просвечивающей электронной микроскопии выполнены исследования эпитаксиальных слоев InGaAsP, полученных в области неустойчивости на подложках InP (001) и GaAs (001). Дано обсуждение результатов на основе теории спиноподобного распада твердых растворов. Экспериментально установлено, что в определенных интервалах температур и составов твердые растворы InGaAsP представляют собой систему напряженных, чередующихся (во взаимно перпендикулярных направлениях [100] и [010]) доменов твердого раствора двух различных составов с разными постоянными решетки. Структура доменов резко выражена у поверхности эпитаксиальной пленки и размывается в глубину к подложке. Полученные данные с большой вероятностью указывают на спиноподобный распад твердых растворов InGaAsP в экспериментальных образцах.

Введение

Экспериментальные исследования (см., например, [1]) показали, что в некоторых интервалах температур и составов однородные твердые растворы полупроводников на основе соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ оказываются неустойчивыми и распадаются на периодические структуры с чередующимся составом. На ранней стадии экспериментальные работы, касающиеся этой темы, носили случайный характер, поскольку их основной целью было получение стабильного однородного твердого раствора. Последние исследования неустойчивости твердых растворов позволяют предположить, что это явление можно использовать для получения спонтанно образующихся наногетероструктур.

Для описания этой неустойчивости многокомпонентных твердых растворов Стрингфелло [2] использовал развитую для металлических сплавов теорию спиноподобного распада [3,4]. Аналогичное рассмотрение неустойчивости четверных твердых растворов [5] было выполнено с использованием модели регулярных твердых растворов [6], что позволило получить более реальные значения критических температур распада.

Наши работы [7–10] по исследованию фотолюминесцентных и микрорентгеноструктурных свойств твердых растворов InGaAsP в области неустойчивости позволили продемонстрировать согласие экспериментальных результатов с предложенным теоретическим рассмотрением.

В настоящей работе проведено более детальное сопоставление результатов теоретических и экспериментальных исследований четверных твердых растворов InGaAsP в области неустойчивости. Экспериментальные образцы были получены методом жидкостной эпитаксии на подложках InP (001) и GaAs (001) в технологических условиях, стимулирующих спиноподобный распад.

Теоретические исследования

Твердые растворы полупроводников являются неупорядоченными системами, в которых состав флуктуирует от точки к точке. Для четверного твердого раствора типа $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$ такими флуктуациями являются $\delta x(\mathbf{r})$ и $\delta y(\mathbf{r})$, определяемые соотношениями $x(\mathbf{r}) = \bar{x} + \delta x(\mathbf{r})$, $y(\mathbf{r}) = \bar{y} + \delta y(\mathbf{r})$, где \bar{x} и \bar{y} соответствуют среднему составу. Однородный твердый раствор распадается на модулированную по составу периодическую структуру вследствие неустойчивости по отношению к флуктуациям состава. Неустойчивость означает, что модулированный твердый раствор такого состава обладает меньшей свободной энергией, чем свободная энергия однородного твердого раствора с составом, соответствующим \bar{x} и \bar{y} .

Изменение химической свободной энергии, обусловленное флуктуациями состава твердого раствора, можно записать в виде

$$\delta F_{\text{chem}} = \int \left\{ [H(x(\mathbf{r}), y(\mathbf{r})) - TS_{\text{mix}}(x(\mathbf{r}), y(\mathbf{r}))] - [H(\bar{x}, \bar{y}) - TS_{\text{mix}}(\bar{x}, \bar{y})] \right\} dV. \quad (1)$$

Здесь $H(x(\mathbf{r}), y(\mathbf{r}))$ — энтальпия системы, $S_{\text{mix}}(x(\mathbf{r}), y(\mathbf{r}))$ — энтропия смешивания, T — температура. Однородный твердый раствор неустойчив, когда энтальпия образования твердого раствора $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$ из бинарных компонент AC, AD, BC и BD положительна, т.е. когда разность

$$\Delta H = (1-x)(1-y)H_{AC} + (1-x)yH_{AD} + x(1-y)H_{BC} + xyH_{BD} - H_{\text{multi}} \quad (2)$$

оказывается положительной. Здесь сумма первых четырех слагаемых — энтальпия однородного твердого раствора, а H_{multi} — энтальпия многофазной системы. Это означает, что на создание однородного твердого раствора

необходимо затратить некоторую энергию. При $T = 0$ модулированная по составу смесь чистых материалов AC, AD, BC и BD имеет меньшую свободную энергию, чем однородный твердый раствор $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$. При $T \neq 0$ вклад в свободную энергию энтропии смешивания S_{mix} способствует перемешиванию компонент и стабилизирует однородный твердый раствор, несмотря на флуктуации состава $\delta x(\mathbf{r})$ и $\delta y(\mathbf{r})$. К тому же, согласно правилу Вегарда, постоянная решетки твердого раствора зависит от его состава:

$$a(\mathbf{r}) = a[x(\mathbf{r}), y(\mathbf{r})]. \quad (3)$$

Флуктуации состава $\delta x(\mathbf{r})$ и $\delta y(\mathbf{r})$ приводят к разным значениям постоянной решетки в различных областях твердого раствора. Сопряжение областей требует упругой деформации среды, которая обладает соответствующей упругой свободной энергией δF_{el} . В однородном твердом растворе обусловленная флуктуациями состава упругая свободная энергия равна нулю — $\delta F_{\text{el}} = 0$, а в неоднородном — $\delta F_{\text{el}} > 0$. Эта упругая энергия также стабилизирует твердый раствор с составом \bar{x} и \bar{y} . Так как смешиваемые компоненты AC, AD, BC и BD обладают близкими химическими энергиями, то изменение химической энергии δF_{chem} при смешивании оказывается небольшим, сравнимым по величине с упругой энергией δF_{el} . Именно поэтому соотношение химической энергии, содержащей энтропию смешивания, и упругой энергии играет определяющую роль в формировании модулированной структуры. Изменение полной свободной энергии системы, подлежащее анализу на устойчивость, состоит из химического вклада (1) и из упругой свободной энергии:

$$\delta F = \delta F_{\text{chem}} + \delta F_{\text{el}}. \quad (4)$$

Исследование устойчивости четверного твердого раствора типа $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$, выполненное в работах [2,5], показало, что при температурах выше некоторой критической температуры, $T > T_c$, четверные твердые растворы устойчивы при любых значениях x и y , т.е. вклад энтропии смешивания S_{mix} настолько велик, что флуктуации состава не могут привести к уменьшению полной свободной энергии. При $T < T_c$ имеется область составов, где однородный твердый раствор абсолютно неустойчив, т.е. неустойчив даже относительно бесконечно малых флуктуаций состава $\delta x(\mathbf{r})$ и $\delta y(\mathbf{r})$, которые приводят к уменьшению химической свободной энергии. Параметром порядка спиноподобного распада являются флуктуации состава твердого раствора $\delta x(\mathbf{r})$ и $\delta y(\mathbf{r})$.

На рис. 1 изображена диаграмма составов для InGaAsP. На диаграмме указаны области абсолютно неустойчивых (1), метастабильных (2) и устойчивых (3) твердых растворов, рассчитанные при $T = 900$ К [12]. Твердые растворы, относящиеся к области метастабильных состояний, неустойчивы относительно флуктуаций состава конечной амплитуды.

В работах [2,5,11,12] показано, что конечным состоянием термодинамического фазового перехода является

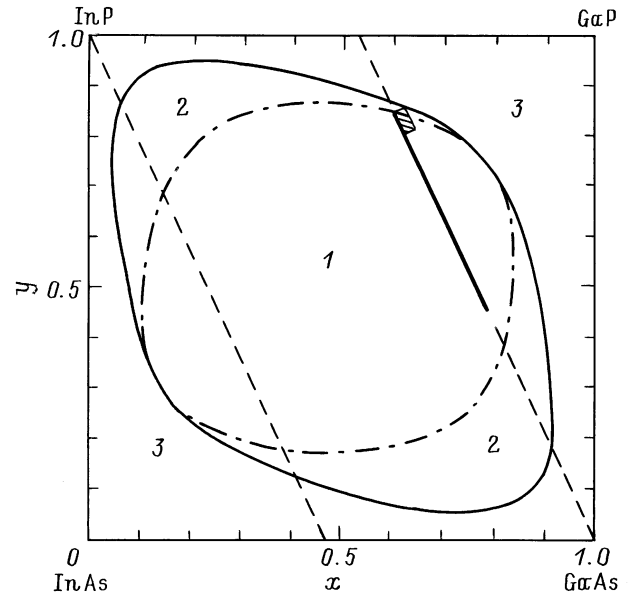


Рис. 1. Диаграмма составов для твердого раствора $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$. Твердые растворы InGaAsP, изопериодические с подложками InP (001) и GaAs (001), показаны прямыми штриховыми линиями. Расчет при $T = 900$ К [12]: 1 — область абсолютно неустойчивых твердых растворов; 2 — область метастабильных твердых растворов; 3 — область абсолютно устойчивых твердых растворов. На прямой твердых растворов, изопериодических с GaAs (001), показаны две области спиноподобного распада, которые были экспериментально определены для образцов InGaAsP, выращенных при температурах: $T_g = 1023$ К [10] (сплошной отрезок); $T_g = 1063$ К [16] (заштрихованный отрезок).

система напряженных, т.е. сжатых и растянутых, слоев чередующегося состава, которые называются упругими концентрационными доменами. Эта система слоев формируется упругой "мягкой модой" (флуктуацией состава) с волновым вектором, параллельным направлению наилегчайшего сжатия. В полупроводниках $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, вследствие упругой анизотропии кристалла, этими направлениями являются направления [001], [010] и [100]. С большой вероятностью такая ориентация упругих доменов, наблюдаемая в экспериментальных образцах, может служить указанием на возможность спиноподобного распада твердого раствора.

Чтобы приблизить рассмотрение к реальному объекту, в работах [13–15] была исследована устойчивость эпитаксиальной пленки твердого раствора $A_{1-x}B_xC$, когерентно сопряженного с (001)-подложкой кубического кристалла. В этом случае мягкая мода является поверхностной мягкой модой, амплитуда которой максимальна вблизи растущей поверхности и экспоненциально убывает в глубину пленки (направление z). Для твердого раствора $A_{1-x}B_xC$ теоретически рассчитанный равновесный профиль состава эпитаксиальной пленки показан на рис. 2. Из-за отсутствия упругих напряжений на свободно растущей поверхности упругая энергия мягкой

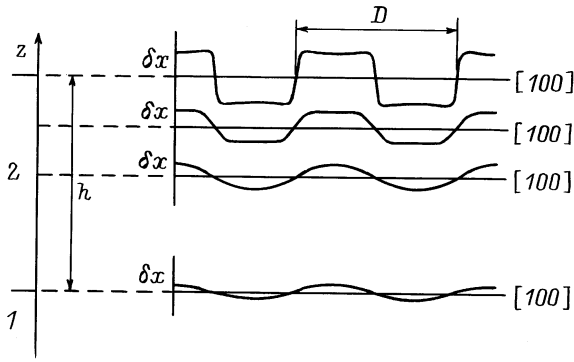


Рис. 2. Теоретически рассчитанный равновесный профиль состава твердого раствора $A_{1-x}B_xC$ в эпитаксиальной пленке (2) на подложке (1). D — период модуляции состава; h — толщина эпитаксиальной пленки.

моды (F_{el}^{film}) составляет $\sim 1/3$ от объемной упругой энергии (F_{el}^{vol}):

$$F_{el}^{film} = \frac{C_{11}}{2(C_{11} + C_{12})} F_{el}^{vol} \approx \frac{1}{3} F_{el}^{vol}. \quad (5)$$

Поэтому критические температуры спиноподального распада пленок четверных твердых растворов меньше критических температур распада объемных кристаллов и лежат в интервале $400 \div 1200$ К. Это соответствует реальным температурам роста и распада эпитаксиальных пленок твердых растворов $A^{III}B^V$ (для твердых растворов InGaAsP расчетное значение T_c составляет 1275 К [12]).

Экспериментальные исследования

В работах [7–10], посвященных фотолюминесцентным и микрорентгеноструктурным исследованиям, были определены границы существования области спиноподального распада для твердых растворов InGaAsP, изопериодических с подложками InP (001) и GaAs (001). Эпитаксиальные слои InGaAsP, изготовленные методом жидкостной эпитаксии при температурах роста ниже критической ($T_g < T_c$), в области спиноподального распада имеют характерный спектр фотолюминесценции (ФЛ), состоящий из двух полос. В качестве примера такой спектр приведен на рис. 3 для образца InGaAsP, который был выращен на подложке GaAs (001) при температуре $T_g = 1023$ К. Наличие двух полос в спектрах ФЛ таких образцов позволяет предположить, что эпитаксиальный слой неоднороден и состоит из двух твердых растворов различного состава. Эти же образцы исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 4, а представлено типичное изображение такого образца в дифракционном контрасте при исследовании методом ПЭМ в планарной геометрии. Здесь модуляция интенсивности наблюдается во взаимно

перпендикулярных направлениях [100] и [010], соответствующих направлениям наилегчайшего сжатия кубического кристалла, что является указанием на возможность спиноподального распада твердого раствора. Эпитаксиальные слои InGaAsP, выращенные в области абсолютно устойчивых твердых растворов, имеют единственный пик в спектрах ФЛ. В соответствующих ПЭМ-изображениях этих образцов периодической модуляции интенсивности не наблюдается. Эти два факта свидетельствуют о том, что такие эпитаксиальные слои InGaAsP представляют собой однородные твердые растворы.

На рис. 1 показаны две экспериментально определенные области спиноподального распада изопериодических с GaAs (001) твердых растворов InGaAsP, которые были выращены при температурах $T_g = 1023$ К [10] и 1063 К [16]. Увеличение температуры роста приводит к значительному уменьшению области составов твердых растворов InGaAsP, которые имеют, во-первых, две полосы в спектрах ФЛ (рис. 3) и, во-вторых, периодическую ПЭМ-картину модуляции интенсивности (рис. 4, а). Это говорит о приближении температуры роста к критической температуре спиноподального распада.

Исследования с помощью ПЭМ в планарной геометрии эпитаксиальных слоев InGaAsP/InP (001), выращенных в области неустойчивости, позволили установить наличие упругих деформаций на границах областей различного состава. Образцы исследовались в двух рефлексах: 220 и 200. Изображение образца на рис. 4, б получено в рефлексе 220, когда контраст отражает локальные отклонения от условий Брэгга в областях обогащения и обеднения структуры атомами более тяжелого элемента, а также на границах между ними. Это вызывает появление на изображении периодически чере-

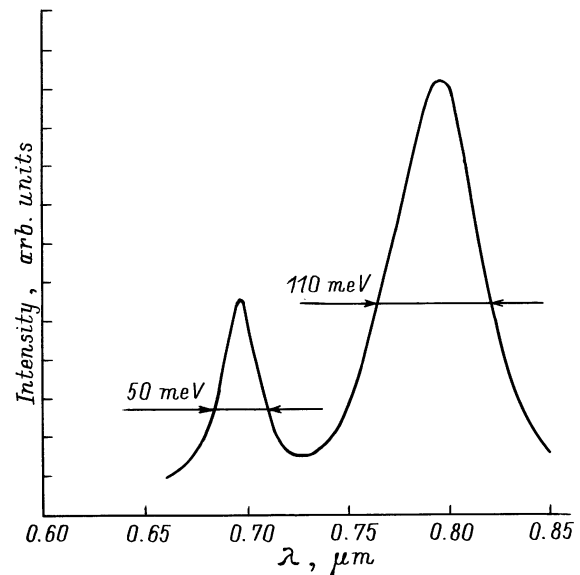


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции при 300 К эпитаксиального слоя InGaAsP на подложке GaAs, выращенного в области неустойчивости четверных твердых растворов.

дующихся черно-белых полос. Величина наблюдаемого периода $\sim (35 \pm 5)$ нм. Изображение той же области исследуемого образца на рис. 4, *a* получено в рефлексе 200, чувствительном к химическому составу, и также видна модуляция интенсивности. Период, наблюдаемый на рис. 4, *a* составляет $\sim (62 \pm 6)$ нм. Таким образом, период повторения чередующихся областей в рефлексе 220 почти в 2 раза меньше, чем в рефлексе 200, из чего следует, что знак деформации меняется на границе областей различного состава. При этом напряженная периодическая структура имеет квантовую эффективность ФЛ, близкую к 100%, что исключает остаточную деформацию (дислокации, вызванные несоответствием параметров решетки двух твердых растворов). Полученный результат полностью соответствует представлению о мягкой моде, образующей чередующиеся упругие домены разного состава.

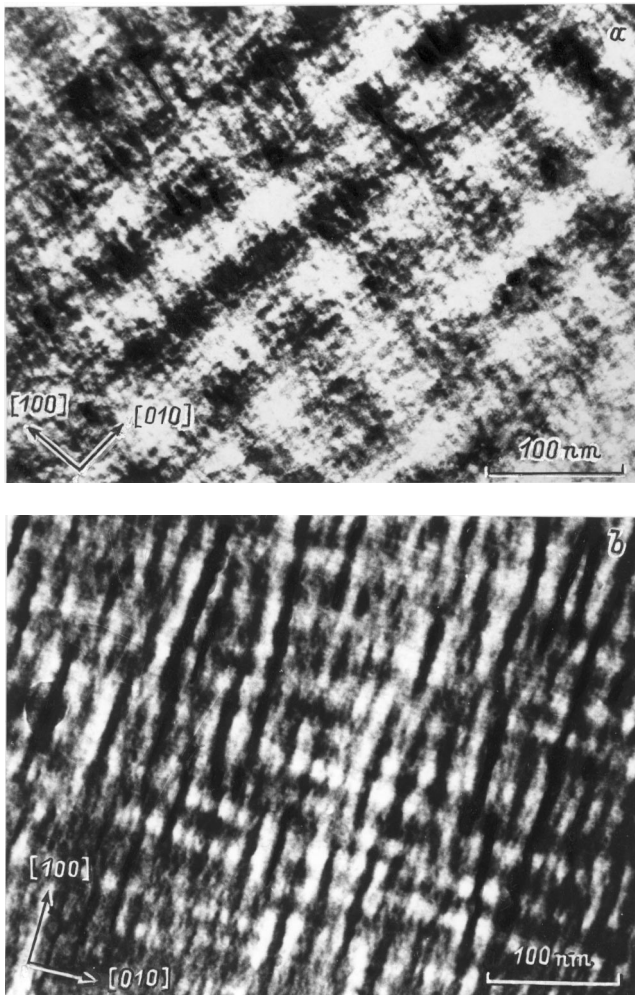


Рис. 4. Изображения образца InGaAsP, полученные методом ПЭМ в планарной геометрии в рефлексах: *a* — 200 (чувствителен к составу твердого раствора); *b* — 220 (чувствителен к напряжениям в образце). Эпитаксиальный слой InGaAsP выращен на подложке InP (001) в области неустойчивости твердых растворов при $T_g = 867$ К.

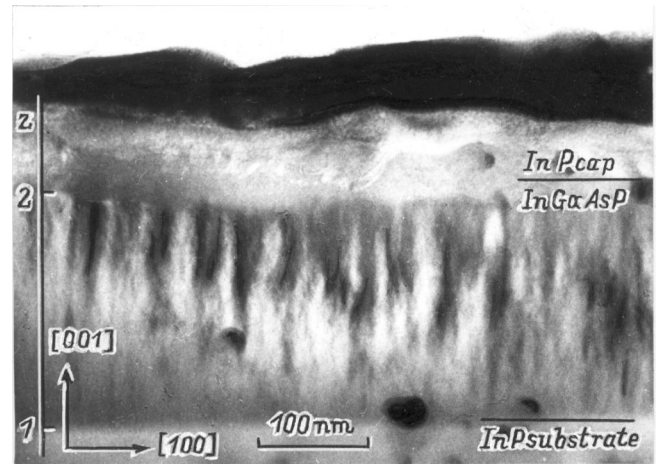


Рис. 5. Изображения образца InGaAsP в поперечном сечении, полученное методом ПЭМ. Эпитаксиальный слой InGaAsP выращен на подложке InP (001) в области неустойчивости твердых растворов при $T_g = 870$ К.

Исследования с помощью ПЭМ поперечного сечения эпитаксиальных слоев InGaAsP/InP (001) выявили наличие периодической структуры преимущественно у поверхности пленки. В глубину слоя периодическая структура размывается и полностью отсутствует на границе раздела с подложкой (рис. 5), что качественно согласуется с расчетной зависимостью, приведенной на рис. 2 [15].

Заключение

Проведенные исследования показали, что четверные твердые растворы с положительной энтальпией образования становятся при некоторой критической температуре неустойчивыми. В результате такой неустойчивости возникает система напряженных чередующихся доменов твердого раствора двух различных составов с разными постоянными решетки. Чередование доменов происходит в двух взаимно перпендикулярных направлениях [100] и [010], соответствующих направлениям наилегчайшего сжатия кубических кристаллов полупроводников $A^{III}B^V$. Упругие концентрационные домены резко выражены у поверхности пленки и размываются в глубину по направлению к подложке. Напряженная периодическая структура имеет квантовую эффективность ФЛ, близкую к 100%.

Таким образом, сопоставление результатов теоретических исследований спиnodального распада твердых растворов полупроводников $A^{III}B^V$ с экспериментальными данными для образцов InGaAsP, выращенных жидкостной эпитаксией в области неустойчивости, позволило нам заключить, что в наших экспериментальных образцах мы с большой вероятностью наблюдали спиnodальный распад твердых растворов InGaAsP.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 97-02-18105, 98-02-18304), Российской государственной программы министерства науки и технологии "Поверхностные атомные структуры" (грант 95-2.23), Российской государственной программы Министерства науки и технологии "Наноструктуры" (грант 97-2014) и Российской государственной программы "Ведущие научные школы" (грант 96.15-96.348).

Список литературы

- [1] A. Zunger, S. Mahajan. In: *Handbook of Semiconductor*, ed. by T.S. Moss, v. 3, ed. by S. Mahajan (Elsevier, 1994) p. 1399.
- [2] G.B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **58**, 194 (1982); G.B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **65**, 454 (1983).
- [3] J.W. Cahn. *Trans. Met. Soc.*, **242**, 166 (1967).
- [4] A.G. Khachatryan. *Theory of Structural Transformations in Solids* (N.Y., John Wiley and Sons, 1983).
- [5] I.P. Ipatova, V.A. Shchukin, V.G. Malyshkin, A.Yu. Maslov, E. Anastassakis. *Sol. St. Commun.*, **78**, 19 (1991).
- [6] M. Pegems, M.B. Panish. *J. Phys. Chem. Sol.*, **35**, 409 (1974).
- [7] И.С. Тарасов, Н.А. Пихтин, А.В. Мурашова, А.В. Лютецкий, А.Ю. Лешко, М.А. Иванов, Н.А. Берт, Ж.И. Алфёров. *2-я Росс. конф. по физике полупроводников, РКФП'96* (Зеленогорск, 1996) т. 1, с. 40.
- [8] I.S. Tarasov, L.S. Vavilova, N.I. Katsavets, A.V. Lyutetskiy, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, N.A. Bert, Zh.I. Alferov. *Abstracts Int. Symposium Nanostructures: Physics and Technology* (St. Petersburg, 1996) p. 362.
- [9] I.S. Tarasov, L.S. Vavilova, I.P. Ipatova, A.V. Lyutetskiy, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, V.A. Shchukin, Zh.I. Alferov. *Proc. 23rd Int. Symp. Compound Semiconductors ISCS-23 (St. Petersburg, 1996)*. (1997) p. 117.
- [10] Л.С. Вавилова, А.В. Иванова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, И.С. Тарасов, И.Н. Арсентьев, Н.А. Берт, Ю.Г. Мусихин, Н.А. Пихтин, Н.Н. Фалеев. *ФТП*, **32**, 658 (1998).
- [11] B. de Cremoux. *J. Physique*, **43**, C5-19 (1982).
- [12] И.П. Ипатова, В.Г. Малышкин, А.Ю. Маслов, В.А. Шукин. *ФТП*, **27**, 285 (1993).
- [13] I.P. Ipatova, V.G. Malyshkin, V.A. Shchukin, *J. Appl. Phys.*, **74**, 7198 (1993).
- [14] I.P. Ipatova, V.G. Malyshkin, V.A. Shchukin. *Phil. Mag.*, **70**, 557 (1994).
- [15] Д. Бимберг, И.П. Ипатова, П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов, В.Г. Малышкин, В.А. Шукин. *УФН*, **167**(3), 552 (1997).
- [16] Seiji Mukai. *J. Appl. Phys.*, **54**(5), 2635 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

Spontaneously formed periodical InGaAsP structures with modulated composition

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

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Photoluminescence and transmission electron microscope investigations of InGaAsP epitaxial layers grown on InP (001) and GaAs (001) substrates in the instability region are carried out. Discussion of the results on the base of alloy spinodal decomposition theory is presented. It is experimentally determined that at a certain temperature and composition ranges InGaAsP alloys represent systems of strained interchanging (in two mutually perpendicular directions [100] and [010]) domains of two solid solutions with different compositions and lattice constants. Domains are clearly displayed at the surface of the epitaxial film and blur out towards the depth of the substrate. The results obtained indicate with large probability that spinodal decomposition of InGaAsP solid solutions occurs in the samples.

Fax: (812) 247-80-38 (Tarasov)

E-mail: tarasov@hpld.ioffe.rssi.ru (Tarasov)