

02

## Влияние степени атомного упорядочения на сегнетоэлектрические свойства твердых растворов GaInP<sub>2</sub>

© А.С. Власов<sup>1</sup>, В. Аксенов<sup>1</sup>, А.В. Анкудинов<sup>1</sup>, Н.А. Берт<sup>1</sup>, Н.А. Калюжный<sup>1</sup>,  
Д.В. Лебедев<sup>1</sup>, Р.А. Салий<sup>1</sup>, Е.В. Пирогов<sup>2</sup>, А.М. Минтаиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Академический университет им. Ж.И. Алферова,  
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vlasov@scell.ioffe.ru

Поступила в редакцию 03.05.2024 г.

В окончательной редакции 28.06.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Исследованы слои GaInP<sub>2</sub>, выращенные методом эпитаксии из металл-органических соединений на подложках GaAs (100) при температуре 720°C, соотношении потоков V/III групп 15–150 и разориентации подложки 0 и 6°. Измерены структурные (рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия и рамановская спектроскопия) и оптические (фотолюминесценция) свойства вместе с измерениями поверхностного потенциала (кельвин-зондовая микроскопия) слоев толщиной 500 nm. Показано наличие атомного упорядочения со структурой CuPt<sub>B</sub>, соответствующей монослойной сверхрешетке GaP<sub>1</sub>/InP<sub>1</sub> вдоль направления [111]<sub>B</sub>, и вариации степени упорядочения  $\eta = 0.05 - 0.56$  в зависимости от условий роста. Измерения поверхностного потенциала выявили уменьшение встроенного электрического поля, подавление релаксации кристаллической решетки, обусловленной разной симметрией подложки и слоя (мартенситного перехода), и фиксацией (пинингом) уровня Ферми с уменьшением  $\eta$ , что демонстрирует возможности контроля сегнетоэлектрических свойств атомно-упорядоченных слоев GaInP<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** GaInP<sub>2</sub>, кельвин-зондовая микроскопия, атомное упорядочение, пьезоэлектрические эффекты.

DOI: 10.61011/OS.2024.11.59496.6501-24

### Введение

В полупроводниковых твердых растворах Ga<sub>0.52</sub>In<sub>0.48</sub>P/GaAs (сокращенно GaInP<sub>2</sub>), выращенных методом эпитаксии из металл-органических соединений при определенных условиях эпитаксиального роста (температура, ориентация подложки, соотношение потоков групп V/III и т.д.), может происходить упорядочение атомов Ga и In с образованием структуры монослойной сверхрешетки (чередование слоев) GaP<sub>1</sub>-InP<sub>1</sub> в направлении [111]<sub>B</sub> (структура CuPt<sub>B</sub>) [1,2]. В атомно-упорядоченных (АУ) эпитаксиальных слоях GaInP<sub>2</sub> степень упорядочения  $\eta$ , равная доле конфигураций CuPt<sub>B</sub> в монослоях (111)<sub>B</sub>, достигает 0.6, а наблюдаемая микроструктура состоит из АУ доменов размером 5–500 nm [3–6]. Упорядочение CuPt<sub>B</sub> соответствует ромбоэдрической кристаллической структуре и формирование АУ доменов приводит к изменению электронных свойств слоев GaInP<sub>2</sub>, а именно уменьшению ширины запрещенной зоны и расщеплению валентной зоны, что важно учитывать при использовании материалов в приборах [3–6]. Формирование ромбоэдрической структуры приводит к генерации встроенного электрического поля ( $E_{PE}$ ) [6,7], т.е. GaInP<sub>2</sub><sup>CuPtB</sup> можно отнести к сегнетоэлектрикам, что открывает перспективы для использования этих

материалов в структурах квантовых вентилях [8,9]. Нами были проведены детальные исследования встроенных электрических полей слоев GaInP<sub>2</sub><sup>CuPtB</sup> с высокой степенью упорядочения ( $\eta \sim 0.5$ ) и показано, что в этих слоях значения  $E_{PE}$  варьируют в пределах  $\pm 100$  kV/cm и сильно уменьшаются с увеличением толщины слоя, что обусловлено эффектами релаксации АУ доменов (мартенситным переходом), пинингом уровня Ферми и пьезоэлектрическим легированием [6]. В настоящей работе измерены  $E_{PE}$  в более широком диапазоне  $\eta \sim 0.05 - 0.56$ , включая слабо упорядоченные слои ( $\eta < 0.3$ ), которые показывают подавление встроенного электрического поля и сопутствующих эффектов в GaInP<sub>2</sub><sup>CuPtB</sup> при уменьшении  $\eta$ .

### Эксперимент

Детальное описание условий выращивания слоев GaInP<sub>2</sub><sup>CuPtB</sup> и методик измерения приведены в предварительных исследованиях сильно упорядоченных слоев [6]. В данном исследовании для варьирования степени упорядочения  $\eta$  использовались метод уменьшения соотношения потоков V/III (до 15) и подложки (001) GaAs, разориентированные на 6° в сторону направления [111]. Толщина слоев составляла 500 nm.

Состав твердого раствора  $x_{\text{In}}$  определялся из измерений рентгеновской дифракции. Наличие упорядочения определялось с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) по наличию сверхструктурных рефлексов в положениях  $1/2\{111\}$ , соответствующих типу  $\text{CuPt}_B$ , и спектроскопии рамановского рассеяния света по интенсивности анизотропии ( $I_{x'x'} - I_{y'y'}$ ), где  $x' \parallel [1-10]$ ,  $y' \parallel [110]$ , в области частот оптических фононов  $\text{InP}$ -типа ( $\text{TO}_2$ ,  $\text{LO}_2$ ),  $\text{GaP}$ -типа ( $\text{LO}_1$ ) и колебаний антифазных границ ( $Y$ ).

Степень упорядочения  $\eta$  определялась по сужению ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  в спектрах фотолуминесценции (ФЛ). Изменение, как соотношения потоков, так и разориентации подложки, приводит к изменениям состава твердого раствора. Для оценки степени упорядочения традиционно использовался метод, предложенный в [10], по которому ширина запрещенной зоны корректируется в соответствии с формулой

$$E_g^{\text{PL}}(x \rightarrow x_0) = E_g^{\text{PL}} - (x - x_0) \frac{dE_g}{dx},$$

где  $x$  — состав исследуемого слоя  $\text{GaInP}_2$ ,  $x_0$  — состав согласованного  $\text{GaInP}_2$ . Расчет степени упорядочения осуществлялся по формуле  $\eta = \sqrt{\Delta E_g - \Delta_1}$ , где  $\Delta_1 = -0.32 \text{ eV}$  [4].

Поверхностный потенциал измерялся с помощью метода кельвин-зондовой микроскопии (КЗМ). Карты потенциала поверхности плоскости роста  $U^{001}(x, y)$  были измерены для нескольких различных образцов, выколотых из пластины каждой структуры. Наличие мартенситного перехода и релаксация решетки определялось по вариациям  $U^{001}(x, y)$  от образца к образцу. Напряженность электрического поля рассчитывалась по формуле

$$E_{\text{PE}} = (U_0^{001} - U_{\text{GaAs}})/d,$$

где  $d = 500 \text{ nm}$  — толщина слоя  $\text{GaInP}_2$ ,  $U_0^{001}$  — поверхностный потенциал слоя  $\text{GaInP}_2$  и  $U_{\text{GaAs}}$  — поверхностный потенциал подложки  $n\text{-GaAs}$ . Величина  $U_{\text{GaAs}}$  измерялась в КЗМ-картах скола образца  $U^{-110}(z, y)$  и равнялась  $1.1 \text{ V}$  при разориентации  $0^\circ$  и  $0.6 \text{ V}$  при разориентации  $6^\circ$ .

## Результаты

Измеренные параметры исследованных образцов  $x_{\text{In}}$ , соотношение потоков источников V и III групп  $\alpha_{\text{V/III}}$ , угол разориентации подложки  $\theta$ ,  $\Delta E_g$  и  $\eta$  представлены в таблице. Из таблицы видно, что для  $\theta = 0^\circ$  снижение соотношения потоков  $\alpha_{\text{V/III}}$  от 150 до 15 приводит к уменьшению  $\eta$  от  $\eta = 0.56$  до 0.31, а для  $\alpha_{\text{V/III}} = 50$  изменение  $\theta$  от  $0$  до  $6^\circ$  приводит к уменьшению  $\eta$  от 0.31 до 0.11. Сочетание минимального  $\alpha_{\text{V/III}} = 15$  и подложки  $\theta = 6^\circ$  дает минимальную степень упорядочения  $\eta = 0.05$ .

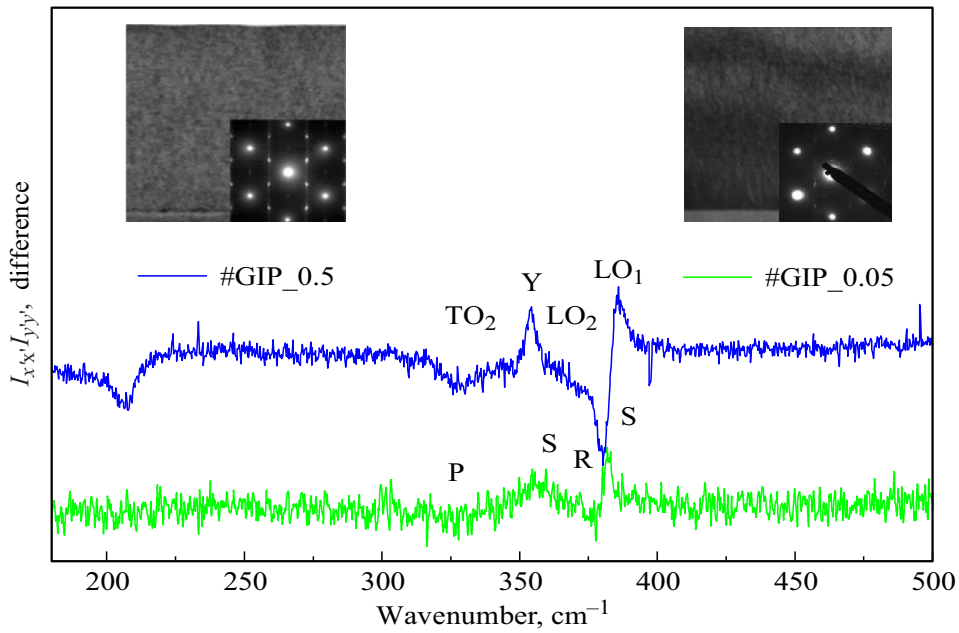
На рис. 1 представлено сравнение разностных рамановских спектров ( $I_{x'x'} - I_{y'y'}$ ), образцов #GIP<sub>0.5</sub> и

Параметры слоев  $\text{GaInP}_2$  ( $d = 500 \text{ nm}$ )

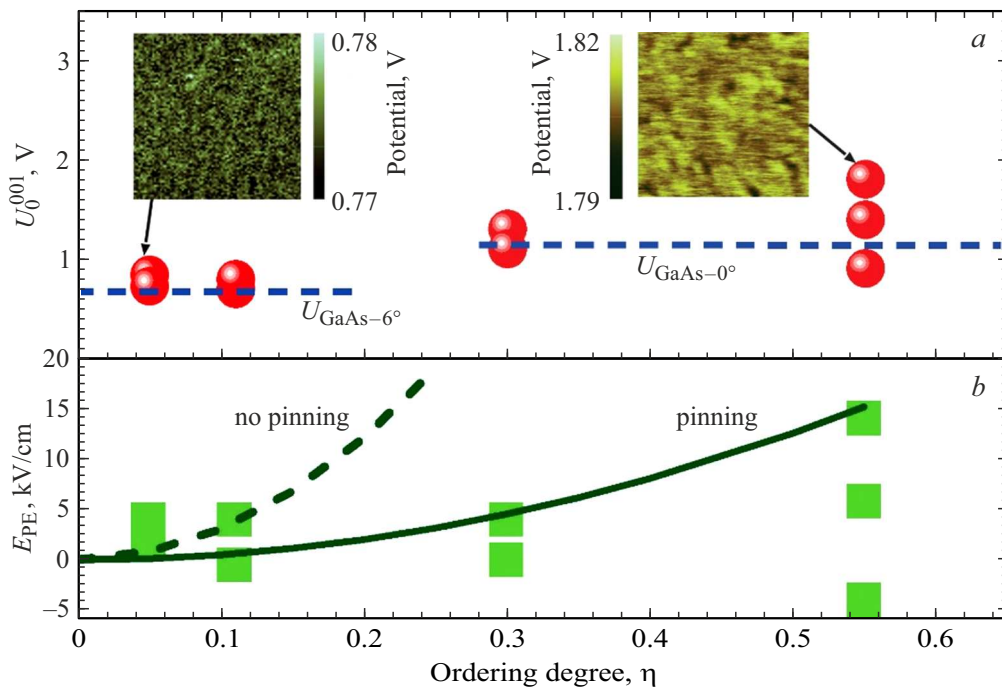
Образец	#GIP <sub>0.05</sub>	#GIP <sub>0.1</sub>	#GIP <sub>0.3</sub>	#GIP <sub>0.5</sub>
$x_{\text{In}}$ , %	48.0	47.3	48.8	45.5
$\alpha_{\text{V/III}}$	15	50	15	150
$\theta$ , °	6	6	0	0
$\Delta E_g$ , meV	2	4	31	100
$\eta$	0.05	0.11	0.31	0.56

#GIP<sub>0.05</sub>, которое демонстрирует подавление интенсивности колебательной моды антифазной границы  $Y$  ( $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ ) в спектрах рамановского рассеяния в слабо упорядоченном образце. На вставке рис. 1 показаны светлопольные ПЭМ-изображения зоны  $[002]$  и изображения электронной дифракции вдоль оси зоны  $[110]$ . Светлопольные изображения ПЭМ показывают однородный контраст с небольшой вертикальной модуляцией, обусловленной, по видимому,  $6^\circ$ -разориентацией подложки. В изображениях электронной дифракции видно подавление сверхструктурных рефлексов  $1/2\{111\}$  для образца #GIP<sub>0.05</sub>, что согласуется с подавлением  $Y$ -моды в этом образце.

На рис. 2 представлены значения поверхностного потенциала  $U_0^{001}$  и встроенного поля  $E_{\text{PE}}$  слоев, измеренные для нескольких образцов одного и того же слоя. На верхних вставках рис. 2, а показаны КЗМ-карты потенциала  $U^{001}(x, y)$  образцов #GIP<sub>0.05</sub> и #GIP<sub>0.5</sub>. Как видно из карт, поверхностный потенциал слабо упорядоченного образца #GIP<sub>0.05</sub> имеет пространственные вариации  $\Delta U^{001} \sim 0.01 \text{ V}$ , которые обусловлены приборными шумами, и постоянный „фон“  $U_0^{001} = 0.77 \text{ V}$ . В сильно упорядоченном образце #GIP<sub>0.5</sub> потенциальный рельеф имеет ямки размером около  $200 \text{ nm}$  и глубиной  $\Delta U^{001} \sim 0.03 \text{ V}$ , обусловленные АУ доменами, что продемонстрировано в [6]. В этом образце  $U_0^{001} = 1.8 \text{ V}$ , что более чем в два раза больше, чем для #GIP<sub>0.05</sub>, и обусловлено большей величиной  $U_{\text{GaAs}}$  и  $E_{\text{PE}}$ . На рис. 2, а видно, что для разных образцов с одним  $\eta$  наблюдается разброс значений  $U_0^{001}$ , обусловленный разной релаксацией АУ доменов при выкальвании образца, т.е. мартенситным переходом [6]. Этот разброс,  $\Delta U_0^{\text{mart}}$ , составляет  $\sim 0.2 \text{ V}$  для  $\eta \leq 0.3$  и  $\sim 1 \text{ V}$  для  $\eta = 0.56$ . Уменьшение  $\Delta U_0^{\text{mart}}$  в пять раз в слабо упорядоченных образцах демонстрирует подавление релаксации решетки и мартенситного перехода. Величина  $\Delta U_0^{\text{mart}}$  определяет разброс  $E_{\text{PE}}$ , и для  $\eta = 0.56$  наблюдаются значения полей  $E_{\text{PE}}$  от  $-4$  до  $+14 \text{ kV/cm}$ . Как показано в [6], эти значения соответствуют релаксированному и напряженному состояниям, в которых атомы упорядоченных доменов находятся в ромбоэдрической и кубической конфигурациях соответственно. Эти значения в пять-десять раз меньше наблюдаемого для тонкого слоя ( $d = 70 \text{ nm}$ ), что обусловлено пи-



**Рис. 1.** Разностные спектры ( $I_{x'x'} - I_{y'y'}$ ) рамановского рассеяния образцов #GIP<sub>0.5</sub> и #GIP<sub>0.05</sub>; на вставках — светлопольные ПЭМ-изображения в зоне [002] и [110], дифракционная картина (в правом нижнем углу), #GIP<sub>0.5</sub> — слева, #GIP<sub>0.05</sub> — справа.



**Рис. 2.** Зависимость поверхностного потенциала  $U_0^{001}$  ( $a$  — кружки) и напряженности встроенного электрического поля  $E_{PE}$  ( $b$  — квадраты) слоев  $\text{GaInP}_2$  от степени упорядочения  $\eta$ . Для каждого слоя приведены данные для нескольких образцов. Горизонтальные штриховые кривые на ( $a$ ) — потенциалы подложек GaAs. На верхних вставках на ( $a$ ) показаны КЗМ-карты  $U^{001}(x, y)$  образцов #GIP<sub>0.05</sub> (слева) и #GIP<sub>0.5</sub> (справа). Кривая на ( $b$ ) — аппроксимация  $E_{PE}(\eta^2)$  с учетом (сплошная) и без учета (штриховая) пиннинга уровня Ферми [8].

нингом уровня Ферми и подавлением релаксации [6]. Для  $\eta = 0.3$  наблюдается ожидаемое уменьшение  $E_{PE}$  до  $4 \text{ kV/cm}$  (пропорциональное  $\eta^2$  [3,4], рис. 2,  $b$ ) для напряженного состояния и подавление релаксирован-

ного состояния ( $E_{PE} = 0$ ). Для  $\eta = 0.1$  и  $0.05$  также наблюдается значение  $E_{PE} = 4 \text{ kV/cm}$ , что в несколько раз больше ожидаемого с учетом пиннинга уровня Ферми. Это указывает на подавление пиннинга уровня Ферми

(рис. 2, *b*), обусловленное подавлением сегнетоэлектрических свойств.

Следует также отметить, что зависимость встроенного поля от релаксации АУ доменов и толщины слоя может служить косвенным подтверждением наличия гистерезиса, что является одним из ключевых свойств сегнетоэлектриков.

## Заключение

Методом КЗМ исследована зависимость встроенного электрического поля  $E_{PE}$  и мартенситного перехода  $CuPt_B$  АУ слоев твердых растворов  $GaInP_2$  от степени упорядочения  $\eta = 0.05 - 0.56$ . Продемонстрировано подавление  $E_{PE}$ , мартенситного перехода и пининга уровня Ферми в слабо упорядоченном ( $\eta < 0.3$ )  $GaInP_2$ . Полученные результаты показывают возможность контроля сегнетоэлектрических свойств и сопутствующих эффектов в АУ слоях  $GaInP_2$ .

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-29-00375).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] P. Bellon, J.P. Chevalier, G.P. Martin, E. Dupont Nivet, C. Thiebaut, J.P. Andre. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 567 (1988).
- [2] A. Gomyo, T. Suzuki, S. Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2645 (1988).
- [3] *Spontaneous ordering in semiconductor alloys* (Springer Science+Business Media, N.Y., 2002).
- [4] A. Zunger, S. Mahajan. *Handbook on Semiconductors* (Elsevier, Amsterdam, 1994). V. 3A.
- [5] C.S. Jiang, H.R. Moutinho, D.J. Friedman, J.F. Geisz, M.M. Al-Jassim. *J. Appl. Phys.*, **93**, 10035 (2003).
- [6] A.V. Ankudinov, N.A. Bert, M.S. Dunaevskiy, A.I. Galimov, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, A.V. Myasoedov, N.V. Pavlov, M.V. Rakhlin, R.A. Salii, A.A. Toropov, A.S. Vlasov, E.V. Pirogov, M.A. Zhukovskiy, A.M. Mintairov. *Appl. Phys. Lett.*, **124**, 052101 (2024).
- [7] S. Froyen, A. Zunger, A. Mascarenhas. *Phys. Rev. B*, **53**, 4570 (1996).
- [8] A.M. Mintairov, A.V. Ankudinov, N.A. Kalyuzhnyy, D.V. Lebedev, S.A. Mintairov, N.V. Pavlov, A.I. Galimov, M.V. Rakhlin, R.A. Salii, A.A. Toropov, A.S. Vlasov, D. Baretin, M. Auf der Maur, S.A. Blundell. *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 121101 (2021).
- [9] P.A. Balunov, A.V. Ankudinov, I.D. Breev, M.S. Dunaevskiy, A.S. Goltaev, A.I. Galimov, V.N. Jmerik, K.V. Likhachev, M.V. Rakhlin, A.A. Toropov, A.S. Vlasov, A.M. Mintairov. *Appl. Phys. Lett.*, **122**, 222102 (2023).
- [10] T. Suzuki, A. Gomyo, S. Iijima, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino, T. Yuasa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2098 (1988).