

Спинодальный распад четверных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$

© П.В. Середин[†], А.В. Глотов⁺, В.Е. Терновая⁺, Э.П. Домашевская⁺,
И.Н. Арсентьев^{*†}, Л.С. Вавилова^{*}, И.С. Тарасов^{*}

⁺ Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

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

(Получена 25 апреля 2011 г. Принята к печати 29 апреля 2011 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии показана возможность получения на поверхности жидкофазных эпитаксиальных гетероструктур мелкомасштабной доменной структуры, возникающей в результате спинодального распада четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ по причине несмешиваемости его компонентов и релаксации параметра его кристаллической решетки к окружающим слоям.

1. Введение

Формирование периодических упорядоченных структур на поверхности полупроводника предполагает возможность изготовления гетероструктур, в которых узкозонный материал помещен в матрицу материала, имеющего большую ширину запрещенной зоны. Это обеспечивает ограничение потенциальной энергии электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Периодические структуры таких включений образуют естественные нано-гетероструктуры, которые создают основу для новой технологии получения опто- и наноэлектроники нового поколения [1].

Так в ряде работ, посвященных исследованию структурных и оптических свойств эпитаксиальных пленок твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, показана возможность возникновения в них периодической доменной структуры [2–5]. Структурные свойства таких твердых растворов, получаемых на подложках GaAs(100), мало изучены. В работах [6–10] наблюдали лишь мелкомасштабные структуры с характерными периодами 10–25 нм в ПЭМ-изображениях таких слоев в планарной геометрии и в поперечном сечении.

В работах [6,8,9] были предприняты попытки количественно оценить амплитуду модуляции состава в твердом растворе. Для этих целей использовались рентгеновский микроанализ или спектроскопия энергетических потерь электронов. В слоях $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, выращенных на подложках GaAs(100), изменения в x и y , составляющие 2–5%, были определены на расстояниях 10–25 нм [6,7]. В слоях $Ga_xIn_{1-x}As$ и $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-x}$, выращенных на подложках InP(001), изменения в x и y , составляющие 5–10%, были определены на расстояниях 100 нм [8,9]. Но такие малые различия в составе вряд ли могут объяснять экспериментальные факты, описанные в первых параграфах: быстрое ухудшение морфологии поверхности при увеличении толщины слоя, что не позволяло вырастить в области

несмешиваемости образцы с толщиной более 1 мкм. Скорее всего, сделанные оценки требуют уточнения или подтверждения какими-либо другими способами, поскольку точно определить составы твердых растворов в областях с размерами 10–100 нм представляется задачей весьма сложной. Наблюдаемое в экспериментах явление несмешиваемости твердых растворов полупроводников $A^{III}B^V$ говорит о наличии неустойчивостей при их выращивании. В работе [10] предсказаны составы доменов слоистой структуры, которая образуется в результате распада неустойчивого твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ при температурах 627 и 827°C. Рассчитанные оптимальные периоды слоистых доменных структур зависят от толщины пленки и в диапазоне температур 627–827°C составляют 300–500 Å (толщина пленки 0.1 мкм) и 1000–1500 Å (толщина пленки 1.0 мкм). Таким образом, слоистая доменная структура представляет собой естественную напряженную сверхрешетку с макроскопическим периодом.

Исследование процессов эпитаксиального осаждения и свойств полупроводниковых твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ представляет интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, важно установить, какие технологические условия позволяют выращивать однородные твердые растворы, широко используемые для изготовления оптоэлектронных приборов. Во-вторых, явление несмешиваемости, наблюдаемое в этой системе твердых растворов, требует дополнительного изучения и описания, поскольку в литературе остается ряд противоречий и открытых вопросов. Такие исследования необходимы для более глубокого понимания интересного и малоизученного физического явления, а также для сопоставления экспериментальных и теоретических результатов. В-третьих, заслуживает внимания идея о практическом использовании распада твердых растворов с целью получения нано- и микрообъектов. В наших предыдущих работах были исследованы твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, полученные в области несмешиваемости, и была показана возможность возникновения в них упорядоченных структур. Однако для моделирования

[†] E-mail: Paul@phys.vsu.ru

^{††} E-mail: arsentiev@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Состав гетероструктур и навески, используемые для роста слоя $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$

№ образца	Состав гетероструктур	Составы жидких фаз для роста $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, мг			
		In	InP	Ga	InAs
H157	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_{0,51}In_{0,49}P/GaAs(100)$	5000	91	95.5	1001
H162	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_{0,51}In_{0,49}P/GaAs(100)$	5000	82.3	106.5	1099
H200	$Ga_{0,50}In_{0,50}P/Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_{0,50}In_{0,50}P/GaAs(100)$	5000	100	83	883
H203	$Ga_{0,49}In_{0,51}P/Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_{0,49}In_{0,51}P/Ga(100)$	5000	116	62.57	636.8

физических процессов в полупроводниковой технологии, позволяющих выявлять оптимальные режимы получения гетероструктур не только согласованных по параметру решетки с монокристаллической подложкой, но и с возникающей в них периодической доменной структурой на основе четверного твердого раствора, необходимо проведение точных расчетов на основании данных, полученных комплексом структурно-спектральных методов.

Поэтому целью данной работы является определение параметров решетки и состава доменов, образующихся при спинодальном распаде четверных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, выращенных на монокристаллических подложках GaAs(100) методом жидкофазной эпитаксии (табл. 1).

2. Объекты и методы исследований

В первых двух образцах четверной раствор предполагался на поверхности двухслойной гетероструктуры. Эти образцы H157 и H162 состоят из двух эпитаксиальных слоев: тройного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P$, покрытого слоем четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$. В этих образцах рост эпитаксиальных слоев $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ начинался при температуре $T_G = 750^\circ C$, при переохлаждении расплава $\Delta T = 1^\circ C$, происходил при скорости охлаждения $V_{охл} = 0.08^\circ C/мин$ и времени роста $t_p = 5$ с.

В двух других образцах слой четверного твердого раствора был выращен между двумя слоями тройного твердого раствора. Эти образцы H200 и H203 представляют собой трехслойную эпитаксиальную структуру, состоящую из слоя $Ga_xIn_{1-x}P$, слоя четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и покрывающего слоя $Ga_xIn_{1-x}P$. Рост твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ начинался при температуре $T_G = 750^\circ C$, ($\Delta T = 2^\circ C$) и происходил при скорости $V_{охл} = 0.08^\circ C/мин$ в течение $t_p = 40$ с.

Определение параметров кристаллической решетки эпитаксиальных слоев, а также их согласование определяли методом рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 с $Cu_{K\alpha_{1,2}}$ -излучением.

Изучение морфологии поверхности проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа Femtoscan-001 в режиме атомно-силовой микроскопии с кантилевером CSC 12 и сканирующего электронного микроскопа SEM JSM 6380 LV при ускоряющем напряжении ~ 30 кВ.

3. Рентгеноструктурные исследования жидкофазных гетероструктур

Для наших исследований была выбрана линия (600), находящаяся в интервале от 109.00° до 110.40° . Несмотря на ее небольшую интенсивность, на больших углах отражения за счет большей дисперсии происходит значительное разделение дублетов дифрагированного $Cu_{K\alpha_{1,2}}$ -излучения, а вклад от подложки в распределение интенсивности линии (600) значительно уменьшается. Профили рентгеновской (600) дифракции от образцов гетероструктур H157, H162, H200 и H203 приведены на рис. 1, *a–1, d*.

Как видно из экспериментальных данных, дифракционный профиль от гетероструктуры образца H157, приведенный на рис. 1, *a*, имеет два дифракционных максимума. Разложение профилей на составляющие проводили с помощью программного комплекса „New profile 34“ и пакета SigmaPlot [11], позволившего, используя различные аналитические функции, минимизировать погрешности разложения профилей и автоматизировать процесс подбора моделирующего профиля.

Процесс разложения экспериментальных линий (600) на компоненты начинался с выделения на дифрактограмме $K\alpha_{1,2}$ -дублета подложки GaAs(100) из общего профиля экспериментальной линии гетероструктуры. В качестве подложки использовался образец GaAs(100) марки АГН. Величина постоянной решетки GaAs(100), измеренная нами, составила $5.6532 \pm 0.0001 \text{ \AA}$. Далее выделяли дифракцию от пленки, вычитая дублет рентгеновской дифракционной линии (400) от подложки GaAs(100), учитывая незначительное ослабление брэгговского отражения от подложки тонкой эпитаксиальной пленкой.

Результаты разложения (600) дифракции на компоненты для гетероструктуры H157 показывают, что об-

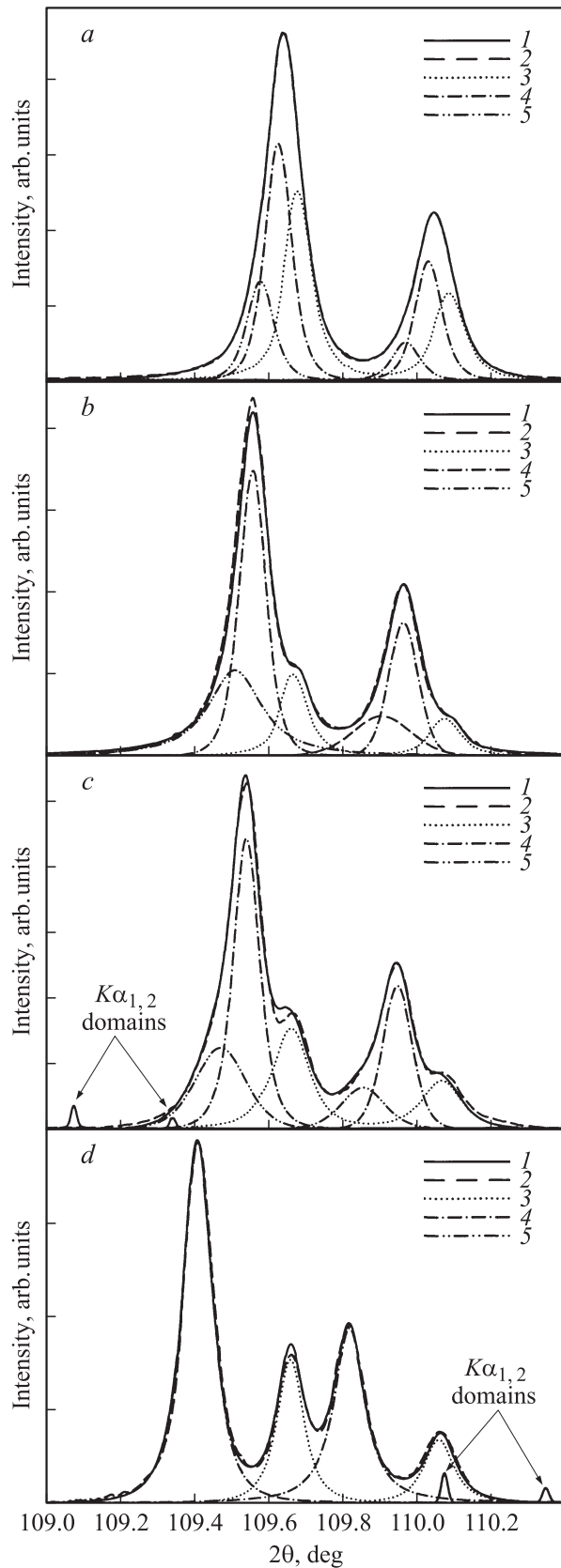


Рис. 1. Профили рентгеновской (600) дифракции от образцов гетероструктур H157, H162, H200 и H203. Линии дифракции на рисунках: 1 — эксперимент, 2 — аппроксимация, 3 — подложка GaAs(100), 4 — $Ga_xIn_{1-x}P$, 5 — $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$.

щий профиль дифракции является наложением трех $K\alpha_{1,2}$ -дублетов: от подложки GaAs и двух эпитаксиальных слоев, а именно покрывающего слоя $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и слоя $Ga_{0.51}In_{0.49}P$. Постоянные кристаллических решеток для этих гетероструктур находятся между собой в следующем соотношении: $a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}} > a_{Ga_xIn_{1-x}P} > a_{GaAs}$.

Профили рентгеновской (600) дифракции для остальных образцов были разложены на компоненты аналогичным образом.

Из разложения (600) дифракции для образца H162, приведенного на рис. 1, *b*, видно, что экспериментальный дифракционный профиль имеет одну особенность в виде небольшого „плеча“ справа от дифракционных максимумов, которые являются $K\alpha_{1,2}$ -дублетом от монокристаллической подложки GaAs(100). После разложения общей дифракции на компоненты мы также получили три $K\alpha_{1,2}$ -дублета: от покрывающего эпитаксиального слоя $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ и подложки GaAs (рис. 1, *a*). Постоянные кристаллических решеток для этих гетероструктур находятся между собой в следующем соотношении: $a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}} > a_{Ga_xIn_{1-x}P} > a_{GaAs}$.

Разложение на компоненты профиля рентгеновской (600) дифракции образца H200 (см. рис. 1, *c*) показало, что общий профиль состоит из трех интенсивных $K\alpha_{1,2}$ -дублетов: от подложки GaAs(100), эпитаксиальных слоев $Ga_{0.50}In_{0.50}P$, „погруженного“ четверного твердого

Таблица 2. Результаты разложения дифракционных линий (600) исследуемых гетероструктур на компоненты (без учета внутренних напряжений)

№ образца	Компоненты гетероструктуры	Полуширина, 2θ	d^\perp , Å	a^\perp , Å
H157	GaAs	0.09	0.9422	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	0.09	0.9425	5.6548
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	0.09	0.9427	5.6564
H162	GaAs	0.09	0.9422	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	0.09	0.9429	5.6571
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	0.14	0.9431	5.6588
H200	GaAs	0.09	0.9422	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	0.09	0.9429	5.6577
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	0.16	0.9434	5.6601
	Н.Ф.	0.09	0.9456	5.6739
H203	GaAs	0.09	0.9422	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	0.09	0.9437	5.6624
	GaInAsP(TP)	0.15	0.9437	5.6624
	Н.Ф.	0.09	0.9399	5.6393

раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ и низкоинтенсивного $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублета от неизвестной фазы, сдвинутого относительно основного профиля дифракции в сторону меньших брегговских углов.

Такой же особенный дифракционный профиль имеет образец Н203 (см. рис. 1, *d*), который, как следует из результатов разложения, состоит из двух интенсивных дублетов: первый более интенсивный, являющийся наложением $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублетов от тройных эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_{0,49}\text{In}_{0,51}\text{P}$ и слоя четверного твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, второй — монокристаллической подложки. Кроме того, помимо основного профиля (600) дифракции, присутствует дополнительный низкоинтенсивный $K_{\alpha_{1,2}}$ -дублет от неизвестной фазы, сдвинутый в сторону больших брегговских углов.

Результаты разложения дифракционных профилей на компоненты: значения полуширин линий, межплоскостные расстояния и параметры решетки для всех компонент (600) дифракции гетероструктур и монокристаллической подложки $\text{GaAs}(100)$ приведены в табл. 2.

4. Морфология поверхности и сколов эпитаксиальных гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$ и $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$

Появление на дифрактограммах образцов с погруженным четверным твердым раствором $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, дополнительных рефлексов от неизвестной фазы и может найти свое отражение в особенностях морфологии поверхности эпитаксиальных гетероструктур. Поэтому нами были предприняты исследования рельефа поверхности методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Как показали результаты исследований методом растровой электронной микроскопии, образцы Н157 и Н162 имеют довольно гладкую поверхность, нарушаемую в некоторых местах микродефектами в виде углублений (рис. 2, *a* и 2, *b*). Исследование профилей этих образцов с использованием электронной микроскопии показало, что гетероструктуры имеют хорошую планарность.

В то же время исследование морфологии образцов Н200 и Н203 с погруженным четверным эпитаксиальным твердым раствором $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ показало, что на их поверхности наблюдается рельеф в виде статистического распределения неоднородностей — „микродоменов“, которые имеют размер около 20–25 мкм и ориентированы вдоль направления [110]. Наблюдаемые микродомены можно представить в виде прямоугольных параллелепипедов размерности $a \times b \times c$, где a — длина параллелепипеда, b — ширина, c — высота. Из эксперимента видно, что эти величины находятся между собой в следующем соотношении: $b = a/3$ и

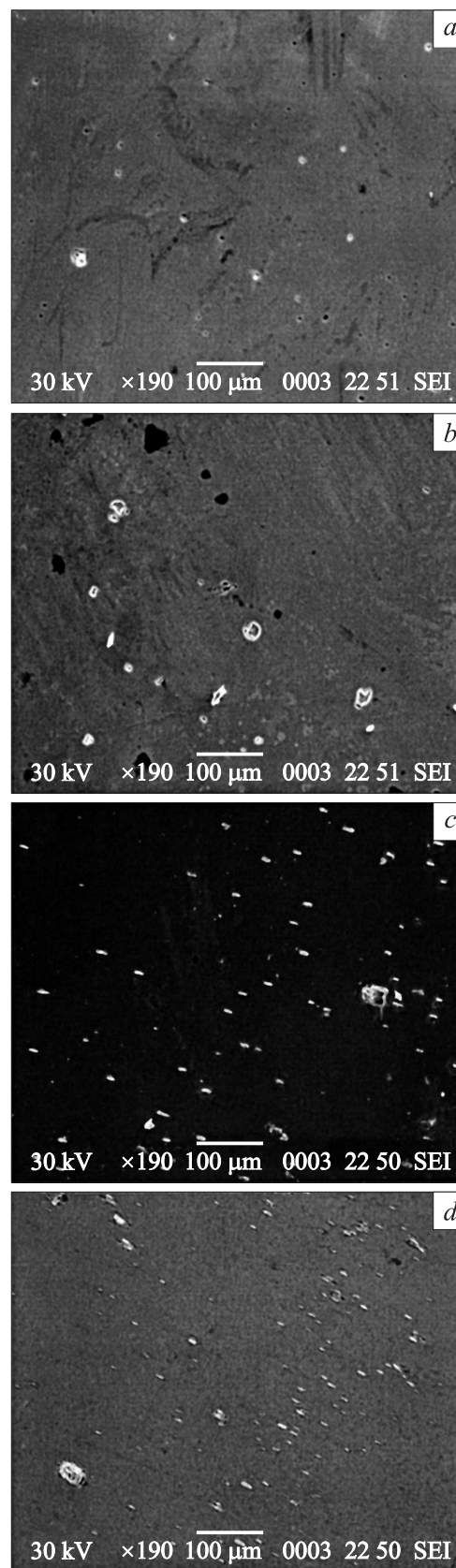


Рис. 2. Морфология поверхности эпитаксиальных гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ и $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$ по данным СЭМ. *a*) Н157, *b*) Н162, *c*) Н200, *d*) Н203.

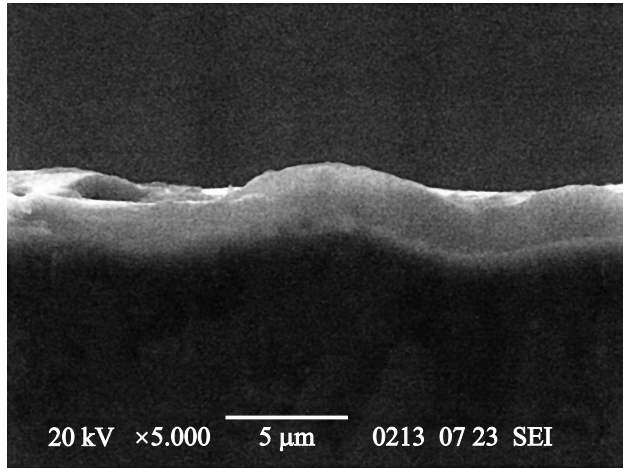


Рис. 3. Микрофотография скола эпитаксиальных гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P/Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$.

$c = a/2$ (рис. 2, *c* и 2, *d*). Исследование сколов образцов H200 и H203 показало наличие волнистого рельефа профилей тройных эпитаксиальных слоев, обусловленного появлением доменов в этих гетероструктурах $Ga_xIn_{1-x}P/Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$ (рис. 3).

Исследование этих же образцов на сканирующем зондовом микроскопе в атомно-силовом режиме показало, что „микродомены“ представляют собой образования с поперечной слоистой наноструктурой. Кроме того, на поверхности этих образцов было обнаружено множество доменов наноразмерного масштаба, которые могут объединяться в микродомены (рис. 4, *a-4, b*).

5. Фотолюминесценция эпитаксиальных пленок $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$

Как уже было отмечено ранее, возникновение неоднородностей в эпитаксиальных твердых растворах $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ в первую очередь было определено по спектрам фотолюминесценции, полученных при температурах ниже 77 К и обычно используемых для определения состава твердого раствора, поскольку в таких спектрах присутствовала дополнительная полоса в области низких энергий фотонов [11,12]. Поэтому спектры фотолюминесценции от исследуемых нами гетероструктур также были получены при температуре жидкого азота $T = 77$ К. На экспериментальных спектрах, приведенных на рис. 5, 6, надписями отмечены: основная и дополнительная полосы от четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, пик от слоя $Ga_xIn_{1-x}P$, а также стрелкой показано местоположение максимума полосы GaAs.

Спектры фотолюминесценции двухслойных гетероструктур (образцы H157 и H162) содержат две узкие

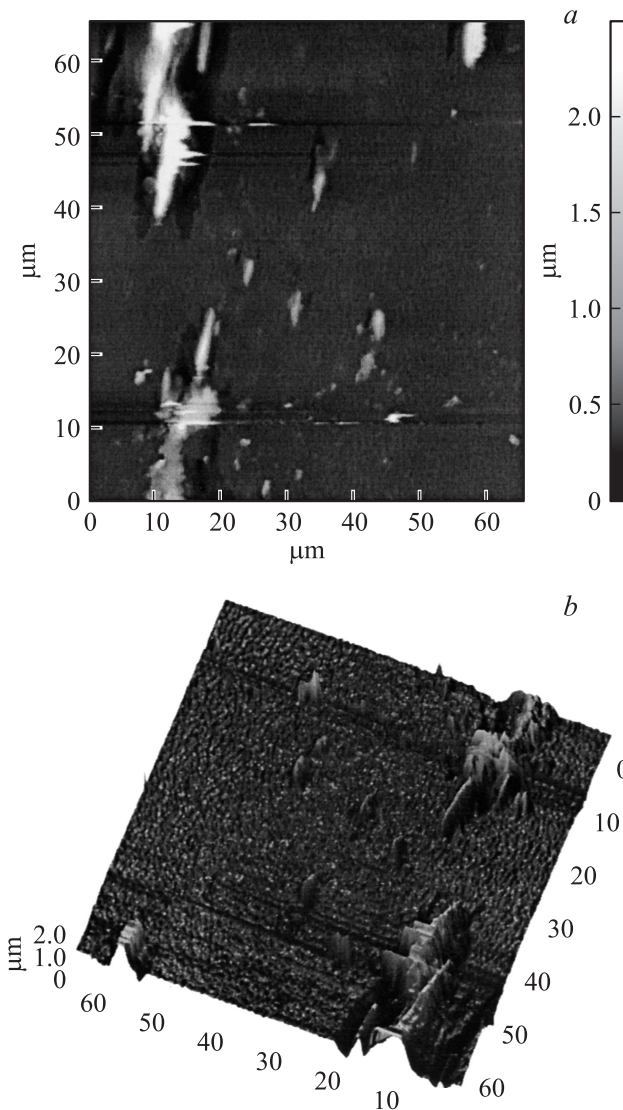


Рис. 4. Изображение участка поверхности $60 \times 60 \times 2$ мкм гетероструктуры $Ga_xIn_{1-x}P/Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$ образца H200 (*a, b*).

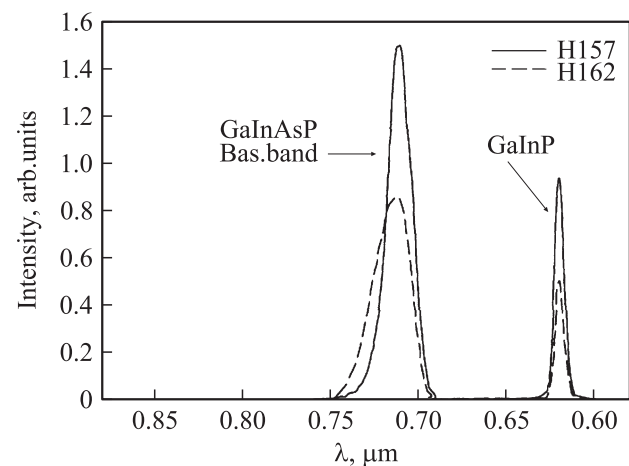


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}/Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$.

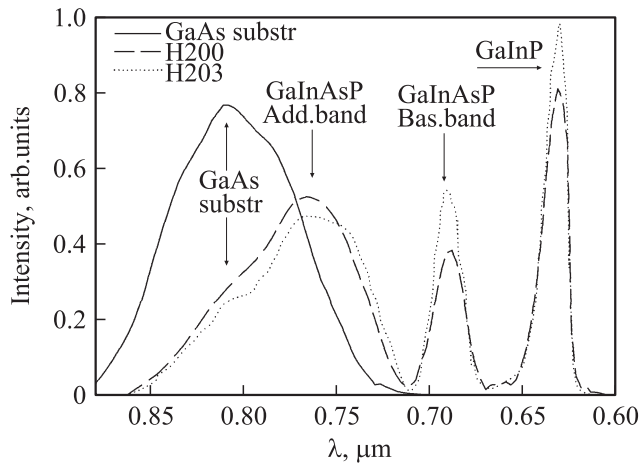


Рис. 6. Спектры фотолуминесценции гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$, в которых произошел распад эпитаксиального слоя GaInAsP.

основные полосы: высокоэнергетичкая — основная полоса от твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ (рис. 5).

В то же время спектры фотолуминесценции образцов гетероструктур с доменной структурой на поверхности (H200 и H203) помимо узких основных полос от тройного и четверного твердых растворов содержит дополнительную широкую полосу предположительно от поверхностных доменов на основе твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ (рис. 6).

Из экспериментальных данных по значениям длин волн максимумов фотолуминесценции можно определить ширину запрещенной зоны эпитаксиальных твердых растворов, используя линейную интерполяцию

$$E_g = \frac{1.243}{\lambda} - \frac{1}{2}kT, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура.

В табл. 3 представлены экспериментальные значения длин волн максимумов фотолуминесценции при

Таблица 3. Значения длин волн излучения и ширины запрещенной зоны эпитаксиальных твердых растворов исследованных гетероструктур

№ образца	Принадлежность максимума фотолуминесценции $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$	Длина волны излучения λ , μm	Ширина запрещенной зоны E_g , eV
H157	Bas.band	0.711	1.739
H162	Bas.band	0.715	1.730
H200	Bas.band	0.670	1.846
	Add.band	0.752	1.644
H203	Bas.band	0.671	1.843
	Add.band	0.747	1.655

$T = 77\text{ K}$ и вычисленные по формуле (1) значения ширины запрещенной зоны для четверных твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ и доменов на их основе.

6. Анализ данных, полученных в результате комплексной диагностики объектов исследования. Расчеты параметров и составов компонент гетероструктур

На основании данных рентгеноструктурного анализа, приведенных в табл. 2, мы можем определить параметры кристаллических решеток эпитаксиальных твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, а также доменов, образовавшихся на поверхности, а также определить фактические составы эпитаксиальных соединений, поскольку, как известно, термодинамика и кинетика ростовых процессов методом жидкофазной эпитаксии такова, что зачастую реальный состав может немного отличаться от технологически заданного.

Для определения постоянной решетки нижних (выращенных на подложке) твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ для всех гетероструктур с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое методом рентгеновской дифракции мы можем воспользоваться методикой и выражениями, описанными в [13]. Учитывая, что коэффициенты Пуассона для твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ подчиняются линейному закону

$$v_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = xv_{\text{GaP}} + (1-x)v_{\text{InP}}, \quad (2)$$

соотношение для a^v может быть записано как

$$a_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}^v = a_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}^\perp \frac{1 - (xv_{\text{GaP}} + (1-x)v_{\text{InP}})}{1 + (xv_{\text{GaP}} + (1-x)v_{\text{InP}})} + a_{\text{GaAs}}^v \frac{2(xv_{\text{GaP}} + (1-x)v_{\text{InP}})}{1 + (xv_{\text{GaP}} + (1-x)v_{\text{InP}})}. \quad (3)$$

Для расчета постоянной решеток твердых растворов коэффициенты Пуассона были взяты из литературных данных: $v_{\text{GaP}} = 0.306$ и $v_{\text{InP}} = 0.357$ [14]. При этом экспериментально определяемыми величинами оказывались лишь составляющие \mathbf{a}^\perp постоянной решетки гетероэпитаксиальных структур, соответствующие измеренным величинам \mathbf{d}^\perp .

Параметры решеток твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ с учетом внутренних напряжений \mathbf{a}^v и их составы могут быть найдены из совместного решения уравнений (2), (3) и закона Вегарда для системы GaP–InP, который имеет следующий вид:

$$a_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = 5.8687 - 0.4182 \cdot x. \quad (4)$$

Параметры решеток твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ для трехслойных гетероструктур находятся аналогичным образом, однако в формуле (3) вместо параметра решетки

GaAs необходимо будет использовать параметр решетки четверного твердого раствора, методика нахождения которого описана далее.

Аналогичные выражения для параметров решетки с учетом внутренних напряжений и коэффициентов Пуассона в предположении линейного изменения обоих можно записать и для четверных твердых растворов:

$$v(x, y) = v_{InP}(1-x)(1-y) + v_{InAs}(1-x)y + v_{GaAs}xy + v_{GaP}x(1-y),$$

$$a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}}^v = a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}}^{\perp} \frac{1-v(x, y)}{1+v(x, y)} + a_{Ga_xIn_{1-x}P}^v \frac{2v(x, y)}{1+v(x, y)}. \quad (5)$$

Коэффициенты Пуассона соответственно равны: $v_{GaP} = 0.306$, $v_{InP} = 0.357$, $v_{GaAs} = 0.310$, $v_{InAs} = 0.352$ [14].

Линейный закон Вегарда для четверной системы задается следующим выражением:

$$a_{Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}} = 5.8687 + x(-0.4182) + y(0.1896) + xy(0.01315). \quad (6)$$

Что касается определения состава четверного твердого раствора, его можно определять, вводя зависимость состава от ширины запрещенной зоны [15], которая очень близка к линейной, но может и существенно отличаться от нее, проявляя экстремум или излом при определенном соотношении между компонентами. В частности, линейная интерполяция не применима для твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, в котором для определения $E_g(x, y)$ должно быть использовано нелинейное приближение. При комнатной температуре это выражение Куфала имеет следующий вид:

$$E_{gGa_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}} = 1.35 + 0.668x - 1.068y + 0.758x^2 + 0.078y^2 - 0.069xy - 0.332x^2y + 0.03xy^2. \quad (7)$$

Константа 1.35 эВ представляет ширину запрещенной зоны InP при $T = 300$ К [16].

Избежать сильной нелинейности могло бы помочь косвенное определение величины y — доли атомов мышьяка. Поскольку нам известны массы навесок для роста четверных твердых растворов (см. табл. 1), а также учитывая тот факт, что рост четверных соединений происходит из жидкого раствора In, то пересчитывая массы в атомные доли, можно говорить о постоянном соотношении атомов As и P в жидком расплаве, однако это соотношение изменяется в твердом растворе при росте эпитаксиальной пленки. Поэтому расчет параметров решеток и составов четверных твердых растворов и доменов на их основе может быть выполнен лишь из совместного решения уравнений (5)–(7) для

Таблица 4. Параметры решеток и составы твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и доменов в многослойных гетероструктурах

№ образца	Компоненты гетероструктур	a^{\perp} , Å	x	y	a^v , Å
H157	GaAs	5.6532	—	—	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6548	0.51(3)	—	5.6540
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	5.6564	0.6549	0.3048	5.6552
H162	GaAs	5.6532	—	—	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6571	0.51(0)	—	5.6551
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	5.6588	0.6533	0.3102	5.6569
H200	GaAs	5.6532	—	—	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6577	0.50(8)	—	5.6555
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	5.6601	0.5353	0.066	5.6578
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6577	0.5044	—	5.6577
	Домены	5.6739	0.7365	0.4873	5.6578
H203	GaAs	5.6532	—	—	5.6532
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.6624	0.50(4)	—	5.6579
	$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$	5.6624	0.5249	0.0558	5.6602
	$Ga_xIn_{1-x}P$	5.4959	0.4959	—	5.6613
	Домены	5.6393	0.7747	0.5266	5.6499

исключения неизвестных переменных. При определении составов четверных твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ следует учитывать тот факт, что InP, InAs и GaAs являются прямозонными полупроводниками, а GaP является непрямозонным. Совместное использование уравнений (5)–(7) возможно только в том случае, когда четверной твердый раствор $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, составленный из этих бинарных компонент, является прямозонным. В точке перехода четверного твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ от прямозонного к непрямозонному полупроводнику использование уравнения Куфала становится некорректным.

Параметры кристаллических решеток, а также составы эпитаксиальных слоев и доменов, возникающих на поверхности трехслойных образцов приведены в табл. 4.

Таким образом, как следует из данных, полученных комплексной диагностикой многослойных гетероструктур (рис. 1–6, табл. 1–4), на поверхности слоев $Ga_xIn_{1-x}P$ в тройных гетероструктурах может возникать субструктура из упорядоченно расположенных доменов, которые сориентированы в направлении [110]. Этот факт находит свое проявление в возникновении дополнительных (600) дифракционных отражений, что как уже было показано в случае тройных твердых растворов $Al_xGa_{1-x}As$ и $Ga_xIn_{1-x}P$, является свидетельством

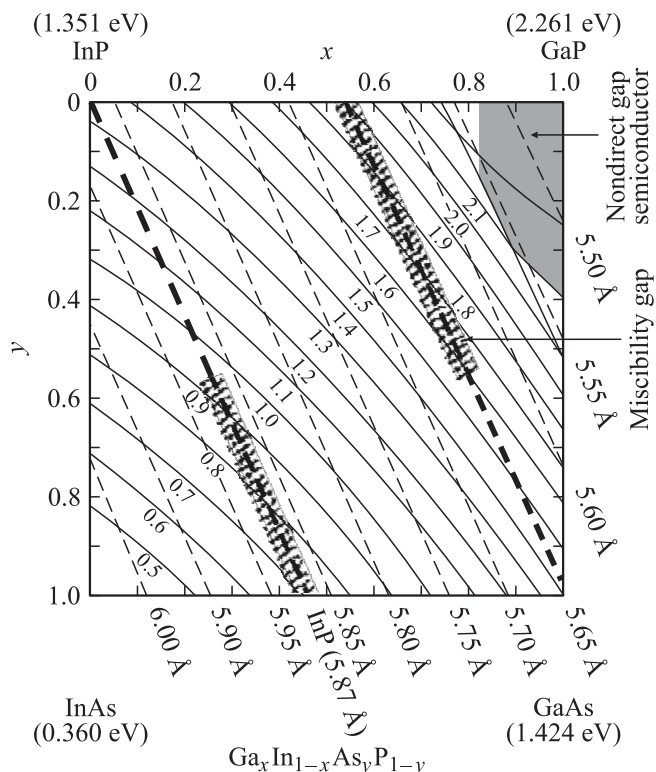


Рис. 7. Диаграмма составов x – y для $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ при 300 К [17]. Координаты x и y дают состав в каждой точке. Сплошные линии соответствуют изоэнергетическим составам. Пунктирные линии соответствуют изопериодическим составам. Заштрихованные участки на изопериодических с GaAs и InP прямыми показывают область несмешиваемости твердых растворов.

возникновения сверхструктурных фаз. Также в спектрах фотолюминесценции гетероструктур с доменами помимо основной полосы четверного твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ появляется дополнительная полоса, которую также можно соотнести с четверным соединением.

Расчеты параметров кристаллических решеток с учетом внутренних напряжений показывают, что подбор технологических параметров жидкофазного роста позволяет получать практически согласованные по параметру гетероструктуры, как это происходит в случае образца Н157 (рис. 1, а, табл. 4), а параметр решетки каждого верхнего слоя релаксирует к параметру нижнего.

В случае трехслойных гетероструктур удачная комбинация технологических параметров роста также позволяет согласовать тройные и четверные слои твердых растворов, минимизировав внутренние напряжения. Однако, как видно из полученных данных, твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ демонстрируют широкие линии в рентгеновских дифракционных спектрах, а также широкую добавочную полосу в спектре фотолюминесценции. Этот факт указывает на то, что четверной твердый раствор выращен в области несмешиваемости. Данные относительно составов четверных твердых растворов

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, полученные на основании расчетов (см. табл. 4 и рис. 7), напрямую подтверждают этот факт.

В литературе наиболее подробно описаны структурные свойства твердых растворов, изопериодических InP, однако в нашем случае, как видно из расчетных данных, четверные твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ попадают в область несмешиваемости и изопериодичны с GaAs.

Понятно, что четверной твердый раствор во время роста не находится в состоянии термодинамического равновесия. Ростовая система является открытой, т.е. существует постоянный приток атомов к растущей поверхности. Диффузия атомов существенна только в очень тонком приповерхностном слое, не более чем в несколько монослоев, а в остальной части образца диффузия „заморожена“. Поверхность кристалла, в котором уже имеется модуляция состава, оказывает влияние на рост последующих слоев твердого раствора.

Таким образом, на основании вышесказанного, уширение дифракционных линий и полос фотолюминесценции может быть объяснено флуктуациями состава твердого раствора вблизи среднего значения, а сам твердый раствор состоит из областей различного состава и распределения электронов в них независимы друг от друга. Возникновение на поверхности мелкомасштабной доменной структуры обусловлено модуляцией состава в пленке, возникающей в результате спиноподобного распада твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ по причине несмешиваемости его компонентов и релаксации параметра его кристаллической решетки к окружающим слоям.

Следует особо отметить, что еще на ранней стадии исследований роста эпитаксиальных пленок и многослойных гетероструктур в системах GaInP–GaInAsP, изопериодических с подложкой GaAs ориентированных по плоскостям (111)A, B и (100) [18–19], было установлено, что наиболее качественные эпитаксиальные слои и их гетерограницы отвечали слоям и лазерным структурам, выращенным на GaAs(111)A, и изопериодические твердые растворы GaInAsP имеют непрерывный ряд твердых растворов по всему сечению: $\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ –GaAs [18–19].

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы. Проекты 2010-1.3.2-121-018-016 и 2010-1.3.1-121-018-030, гранта президента РФ (МК-736.2011.2).

Список литературы

- [1] T.P. Pearsall. *GaInAsP alloy semiconductors* (N.Y., Wiley, 1982).
- [2] Л.С. Вавилова, А.В. Иванова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, И.С. Тарасов, И.Н. Арсентьев, Н.А. Бурт, Ю.Г. Мусихин, Н.А. Пихтин, Н.Н. Фалеев. ФТП, **32** (6), 658 (1998).
- [3] Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, Д.А. Лившиц, А.В. Лютецкий, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, Г.В. Скрынников, И.С. Тарасов. ФТП, **34** (3), 325 (2000).

- [4] N.A. Bert, A.T. Gorelenok, A.G. Dzigasov, S.G. Konnikov, T.B. Popova, V.K. Tiblov. *J. Cryst. Growth*, **52**, 716 (1981).
- [5] L.S. Vavilova, V.A. Kapitonov, A.V. Murashova, N.A. Pikhtin, I.S. Tarasov, I.P. Ipatova, V.A. Shchukin, N.A. Bert, A.A. Sitnikova. *ФТП*, **33** (9), 1010 (1999).
- [6] O. Ueda, S. Isozumi, S. Komiya. *Jap. J. Appl. Phys.*, **23** (4), L241 (1984).
- [7] C. Mendorf, G. Brockt, Q. Liu, F. Schulze, E. Kubalek, I. Rechenberg, A. Knauer, A. Behres, M. Heuken, K. Heime, H. Lakner. *Inst. Phys. Conf. Ser. N 157; Microsc. Semicond. Mater. Conf., Oxford, 7–10 April*, 251 (1997).
- [8] P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, H.L. Launois. *Appl. Phys. Lett.*, **40** (11), 963 (1982).
- [9] F. Gals, M.M.J. Treacy, M. Quillec, H. Launois. *Journal de physique*, **C5**(43), 5 (1982).
- [10] I.P. Ipatova, V.G. Malyshkin. *ФТП*, **27** (2), 285 (1993).
- [11] S. Mukai. *J. Appl. Phys.*, **54** (5), 2635 (1983).
- [12] A. Knauer, G. Erbert, S. Gramlich, A. Oster, E. Richter, U. Zeimer, M. Weyers. *J. Electron. Mater.*, **24** (11), 1655 (1995).
- [13] Э.П. Домашевская, П.В. Середин, Э.А. Долгополова, И.Е. Занин, И.Н. Арсентьев, Д.В. Винокуров, А.Л. Станкевич, Arsent'ev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich. *ФТП*, **39** (3), 336 (2005).
- [14] Yu.A. Goldberg. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur. (World Scientific, London, 1999) **2**, 1.
- [15] V.L. Alperovich, Yu.B. Bolkhovityanov, S.I. Chikichev, A.G. Paulish, A.S. Terekhov, A.S. Yaroshevich. *ФТП* **35** (9), 1054 (2001).
- [16] C. Lamberti. *Surface Science Reports*, **53** (2004).
- [17] N. Nakajima, A. Yamaguchi, K. Akita, T. Kotani. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 123 (1978).
- [18] И.Н. Арсентьев, Д.З. Гарбузов, С.Г. Конников, К.Ю. Погребницкий, А.Е. Свелокузов, Н.Н. Фалесев, А.В. Чудинов. *ФТП*, **20** (12), 2206 (1986).
- [19] И.Н. Арсентьев. Автореф. докт. дис. (Л., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1989).

Редактор Л.В. Беляков

Spinodal decomposition of ternary solid solutions $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$

P.V. Seredin¹, A.V. Glotov¹, V.E. Ternovaya¹,
E.P. Domashevskaya¹, I.N. Arsenyev², L.S. Vavilova²,
I.S. Tarasov²

¹ Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

² Ioffe Physical-Technical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Based on data obtained by the complex of structural and spectral methods, and the modeling of physical processes in semiconductor technology, the possibility of determining the optimal modes of the heterostructures based on $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ quaternary solid solutions with the same lattice parameter of single-crystal substrate and periodic small-scale domain structure resulting from spinodal decomposition of $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ quaternary solid solution due to immiscibility of its components.