

Влияние спектра элементарных возбуждений на спинодальный распад полупроводниковых твердых растворов

© А.Ю. Маслов[¶], О.В. Прошина

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

(Получена 12 ноября 2008 г. Принята к печати 17 ноября 2008 г.)

Предложен новый теоретический метод определения критической температуры спинодального распада твердых растворов. Он базируется на учете зависимостей элементарных возбуждений, имеющихся в системе, от состава раствора. Показано, что наиболее существенно влияют на критическую температуру равновесные плазменные колебания. Получено аналитическое выражение критической температуры через параметры зонной структуры твердого раствора. Выполнен анализ роли других возбуждений, имеющихся в системе. Проведено сопоставление полученных значений критической температуры с имеющимися теоретическими и экспериментальными результатами.

PACS: 64.75.Qr, 64.60.fd, 71.20.Nr, 64.70.kg

При выращивании различных полупроводниковых твердых растворов часто наблюдается область несмешиваемости. В некоторых диапазонах температуры и состава пространственно однородный раствор оказывается неустойчивым. Термодинамически равновесному состоянию системы соответствует неоднородное распределение компонентов твердого раствора. Это явление называется спинодальным распадом. В ряде случаев в результате распада образуются периодически модулированные структуры [1–4]. Исследование подобных структур имеет как чисто научный, так и прикладной интерес. На основе такой периодической поверхностной структуры был изготовлен твердотельный лазер [5].

Первоначально теория спинодального распада была развита Каном [6] и Хачатуряном [7] для металлических сплавов. В дальнейшем аналогичный подход был применен для описания распада твердых растворов полупроводников [8–10]. Теоретически были получены значения критических температур распада T_c , исследованы возможные ориентации и периоды возникающих неоднородных структур. Было установлено, что в процессе распада существенную роль играет анизотропное упругое взаимодействие, которое определяет ориентацию модулированной структуры относительно кристаллографических осей. Возникающие структуры должны быть ориентированными перпендикулярно оси наилегчайшего сжатия, которая для большинства кубических соединений $A^{III}B^V$ направлена по оси типа [100]. Наименее развитый аспект теории — получение аналитического выражения для так называемой химической свободной энергии. Точное нахождение этой величины требует учета взаимодействия между собой атомов различного сорта, составляющих твердый раствор. Последовательное решение подобной задачи в системах со случайным расположением атомов представляет собой весьма сложную проблему. Поэтому обычно применяется феноменологический подход, в котором используется некий набор подгоночных параметров. В результате значения T_c , полученные в разных

моделях, различаются на сотни градусов. Недостаточная точность в определении параметров модели является одной из основных причин, затрудняющих использование явления спинодального распада на практике. В последние годы проблемы спинодального распада интенсивно исследуются в связи с попытками выращивания полумажнитных твердых растворов [11].

В этой работе предлагается иной подход к определению условий спинодального распада. Он базируется на том, что многие электрические, оптические, кинетические свойства полупроводников хорошо описываются с использованием свойств элементарных возбуждений, имеющихся в системе. Спектр таких элементарных возбуждений и их зависимости от внешних параметров достаточно хорошо изучены для многих твердых растворов. Как будет показано далее, в полупроводниковых твердых растворах наиболее существенную роль играют плазмоны, оптические фононы и смешанные фонон-плазмонные моды. При этом условие появления неустойчивости и критическую температуру распада T_c удастся выразить через параметры, которые могут быть определены из эксперимента. При определении критической температуры распада мы будем учитывать, что ширина запрещенной зоны твердого раствора, эффективные массы носителей и энергия связи экситона зависят от локального состава. Такой подход соответствует приближению виртуального кристалла [12]. При этом наиболее существенной для нас окажется зависимость от состава ширины запрещенной зоны $E_g(x)$.

При температурах, близких к критической температуре распада T_c , в узкозонных твердых растворах имеется равновесная концентрация заряженных частиц. Для нелегированного твердого раствора она определяется известным соотношением [13]:

$$n(x) = p(x) = n_i = \frac{(2\pi\sqrt{m_e m_h} k_B T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left[-\frac{E_g}{2k_B T}\right]. \quad (1)$$

Здесь m_e , m_h — массы электрона и дырки соответственно. Формула (1) записана в приближении простых

[¶] E-mail: maslov.ton@mail.ioffe.ru

параболических зон. Однако она остается справедливой и при учете вырождения валентной зоны. Обычно в полупроводниковых материалах масса тяжелой дырки существенно превышает массу легкой дырки. Поэтому вследствие разницы в плотностях состояний при определении равновесной концентрации достаточно учитывать только вклад тяжелых дырок.

Из проведенного рассмотрения следует, что наиболее значительный вклад в величину T_c дают коллективные (плазменные) возбуждения электронной системы. Как правило, в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ масса тяжелой дырки m_h гораздо больше эффективной массы электрона m_e . При этом спектр плазменных возбуждений определяется главным образом электронами, и частота плазмона оказывается равной:

$$\omega_p^2(x) = \frac{4\pi n(x)e^2}{\epsilon m_e}, \quad (2)$$

где $\omega_p(x)$ — средняя частота плазмона при заданном составе твердого раствора x , ϵ — диэлектрическая проницаемость. Спинодальный распад происходит при температурах, существенно меньших температуры плавления. При этом заведомо выполняется условие

$$k_B T_c \ll E_g. \quad (3)$$

Поэтому энергия плазменных колебаний $\hbar\omega_p(x)$ оказывается значительно меньше тепловой энергии $k_B T$,

$$\frac{\hbar\omega_p}{k_B T} = \left(\frac{16}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{3/8} \left(\frac{E_B}{k_B T}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{E_g}{4k_B T}\right] < 1, \quad (4)$$

за счет малого экспоненциального множителя ($E_g > k_B T$). Здесь E_B — боровская энергия, определяемая как $E_B = m_e e^4 / 2\hbar^2 \epsilon^2$. Вклад плазменных возбуждений в свободную энергию системы имеет вид [14]

$$\begin{aligned} \Delta F_{pl} &= kT \sum_{\alpha} \ln \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega_p(x)}{k_B T}\right] \right\} \\ &\approx kT \sum_{\alpha} \ln \frac{\hbar\omega_p(x)}{k_B T}, \end{aligned} \quad (5)$$

где суммирование ведется по всем нормальным колебаниям в системе. Мы будем предполагать, что разброс значений плазменных частот в твердом растворе мал по сравнению со средней частотой. Такой подход соответствует используемому приближению виртуального кристалла. При этом для плотности свободной энергии $\Delta f_{pl} = \Delta F_{pl}/N$, где N — число элементарных ячеек в кристалле, получим с учетом возможной поляризации плазменных колебаний:

$$\Delta f_{pl} = k_B T \ln \frac{\hbar\omega_p(x)}{k_B T}. \quad (6)$$

Как будет видно из дальнейшего рассмотрения, вклад в свободную энергию Δf_{pl} из формулы (6) обуславливает

возможность спинодального распада. Факторами, стабилизирующими однородный твердый раствор, является энтропия смешивания и энергия упругих напряжений, возникающих в неоднородном растворе.

Учтем вначале только стабилизирующую роль энтропии смешивания. В этом случае изменение свободной энергии может быть записано в виде

$$f_1 = \Delta f_{pl}(x) - T[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (7)$$

При высоких температурах второе слагаемое в формуле (7) преобладает и однородный твердый раствор оказывается устойчивым. Однако в области более низких температур существенную роль начинает играть первое слагаемое. Критическая температура распада определяется условием равенства нулю второй производной от плотности свободной энергии [6,7]:

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial x^2} = 0. \quad (8)$$

Подставляя в это условие (8) формулы (6) и (7), получим уравнение для определения критической температуры распада. При учете главных значений по параметру (3) оно имеет вид

$$\frac{k_B T}{x(1-x)} = \frac{1}{4} \left[\frac{\partial^2 E_g}{\partial x^2} + \frac{1}{2(k_B T)^2} \left(\frac{\partial E_g}{\partial x} \right)^2 \hbar\omega_p(x, T) \right]. \quad (9)$$

Как правило, в твердых растворах типа $A^{III}B^V$ первое слагаемое в формуле (9) оказывается значительно больше второго. При этом уравнение (9) можно решать методом последовательных приближений по параметру (4). В нулевом порядке значение критической температуры соответствует составу $x = 0.5$. Возможные отклонения от этого условия возникают в более высоких приближениях, и в нашем подходе оказываются малыми. Таким образом, для критической температуры распада получается выражение:

$$k_B T_c = \frac{1}{16} \frac{\partial^2 E_g}{\partial x^2} + 2 \frac{(\partial E_g / \partial x)}{(\partial^2 E_g / \partial x^2)} \hbar\tilde{\omega}_p, \quad (10)$$

где энергия $\hbar\tilde{\omega}_p$ определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \hbar\tilde{\omega}_p &= \frac{1}{4\pi^{1/4}} \left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{3/8} \left(\frac{16E_B}{(\partial^2 E_g / \partial x^2)}\right)^{1/4} \frac{1}{16} \frac{\partial^2 E_g}{\partial x^2} \\ &\times \exp\left[-\frac{4E_g}{(\partial^2 E_g / \partial x^2)}\right]. \end{aligned}$$

Значения критических температур, полученные по формуле (10), для ряда твердых растворов, представлены в таблице. Параметры зонной структуры и эффективные массы носителей заряда взяты из [15]. При отсутствии данных по значениям эффективных масс в твердом растворе $m_e(x)$ или $m_h(x)$ для расчетов использовались средние значения:

$$m_e(x = 0.5) = [m_e(0) + m_e(1)]/2$$

и

$$m_h(x = 0.5) = [m_h(0) + m_h(1)]/2.$$

Сопоставление значений критической температуры спинодального распада, полученных в различных теоретических моделях для ряда твердых растворов типа $A^{III}B^V$, с имеющимися экспериментальными данными

Соединение	T_c , К [8]	T_c , К [10]	T_c , К; формула (10)	T_c , К; эксперимент
$Al_xIn_{1-x}As$	703	628	349	> 828 [18]
$Ga_xIn_{1-x}Sb$	462	477	646	–
$Ga_xIn_{1-x}P$	908	878	879	> 773 [19]
$Ga_xIn_{1-x}As$	729	753	617	> 773 [20]
$GaAs_{1-x}P_x$	246	100	275	–
$InAs_{1-x}P_x$	146	100	467	–

При температурах ниже критической $T < T_c$ уравнение (9) определяет область составов, в которых однородный твердый раствор является неустойчивым. Эта область соответствует составам, близким к $x = 0.5$, и расширяется при понижении температуры.

Обсудим возможные изменения значений критической температуры T_c , связанные с наличием других типов элементарных возбуждений в системе. При температурах, близких к критической, энергия тепловых колебаний оказывается порядка энергии оптических фононов. Для определенности будем считать, что $k_B T_c > \hbar\omega_{LO}$, $\hbar\omega_{TO}$. В этом случае вклад оптических фононов в плотность свободной энергии можно представить в виде, аналогичном формуле (6). С учетом наличия продольных и поперечных фононов получим

$$\Delta f_{ph} = k_B T \left\{ \ln \frac{\hbar\omega_{LO}(x)}{k_B T} + 2 \ln \frac{\hbar\omega_{TO}(x)}{k_B T} \right\}. \quad (11)$$

В выражении (11) частоты продольных и поперечных оптических фононов $\omega_{LO}(x)$ и $\omega_{TO}(x)$ зависят от состава твердого раствора x . Учет этого дополнительного вклада в свободную энергию приводит к некоторым изменениям в формуле (9), а именно обратный коэффициент при $k_B T$ в левой части формулы (9) следует заменить следующим образом:

$$\frac{1}{x(1-x)} \rightarrow \frac{1}{x(1-x)} - \left[\frac{\omega'_{LO}(x)}{\omega_{LO}(x)} \right]^2 - 2 \left[\frac{\omega'_{TO}(x)}{\omega_{TO}(x)} \right]^2. \quad (12)$$

Из соотношения (12) и формулы (9) видно, что учет фононных ветвей спектра приводит к некоторому увеличению критической температуры распада. К сожалению, зависимости $\omega_{LO}(x)$ и $\omega_{TO}(x)$ известны не для всех интересующих нас твердых растворов. Поэтому мы не приводим в данной работе значения T_c , рассчитанные с учетом влияния вклада оптических фононов. Однако, как правило, изменение критической температуры оказывается не слишком значительным. Если считать для оценки что

$$\frac{\omega'_{LO}(x)}{\omega_{LO}(x)} \approx \frac{\omega'_{TO}(x)}{\omega_{TO}(x)} \approx \frac{1}{3},$$

то увеличение критической температуры будет порядка 8%. В твердых растворах соединений с большим

числом атомов в элементарной ячейке количество оптических ветвей в спектре увеличивается. При этом влияние фононных возбуждений на критическую температуру становится более существенным. Для адекватного описания свойств системы его необходимо учитывать.

В относительно узкозонных соединениях частота плазменных колебаний (2) может оказаться близкой к частоте продольного оптического фонона ω_{LO} . В этом случае электрон-фононное взаимодействие приводит к тому, что в системе образуются смешанные фонон-плазмонные моды. Частоты этих мод определяются стандартным выражением:

$$\omega_{1,2}^2(x) = \frac{\omega_p^2(x) + \omega_{LO}^2(x)}{2} \pm \sqrt{\frac{(\omega_p^2(x) + \omega_{LO}^2(x))^2}{4} - \omega_p^2(x)\omega_{TO}^2(x)}. \quad (13)$$

При учете такого взаимодействия в формулах для свободной энергии надо заменить частоты $\omega_p(x)$ и $\omega_{LO}(x)$ на частоты смешанных мод $\omega_1(x)$ и $\omega_2(x)$. Из формулы (13) видно, что для смешанных мод выполняется следующее соотношение:

$$\omega_1(x)\omega_2(x) = \omega_p(x)\omega_{TO}(x). \quad (14)$$

Поскольку основной вклад в выражение для T_c определяется логарифмическими слагаемыми в выражениях (6) и (11), главный результат влияния взаимодействия фононных и плазмонных мод на распад твердого раствора сводится к тому, что в соотношении (12) следует заменить отношение частот $\frac{\omega'_{LO}(x)}{\omega_{LO}(x)}$ на еще одно слагаемое вида $\frac{\omega'_{TO}(x)}{\omega_{TO}(x)}$. Это не приведет к существенному изменению в оценке влияния оптических фононов на температуру спинодального распада T_c .

В принципе полная плотность свободной энергии может содержать вклады, аналогичные (6), связанные с наличием других элементарных возбуждений. Однако расчеты показывают, что их вклад оказывается численно значительно меньше.

В предшествующих работах [7–10] было показано, что на величину критической температуры могут оказывать значительное влияние упругие напряжения в неоднородной системе. Возникновение упругих напряжений связано с зависимостью величины постоянной решетки от состава твердого раствора. В неоднородной системе, возникающей в результате спинодального распада, постоянная решетки оказывается различной в областях разного состава. При условии бездефектного сопряжения этих областей в системе должны возникать упругие напряжения. Вклад упругих напряжений в плотность свободной энергии при условии когерентного сопряжения областей различного состава был найден в

работе [9]. Он имеет вид

$$\Delta f_{el}(x) = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11}\bar{a}^2} \left(\frac{\partial a(x)}{\partial x} \right)^2 x^2. \quad (15)$$

Здесь c_{11}, c_{12} — упругие модули, a — постоянная решетки, \bar{a} — среднее значение постоянной решетки по составу твердого раствора. Выражение (15) получено в предположении, что спинодальный распад происходит в объеме полупроводника. Добавка вклада Δf_{el} из формулы (15) к выражению (7) приводит к дополнительной стабилизации однородного твердого раствора и тем самым к уменьшению критической температуры распада. В случае, когда спинодальный распад происходит в объеме твердого раствора, уравнение для нахождения критической температуры принимает вид

$$\frac{k_B T}{x(1-x)} = \frac{1}{4} \left[\frac{\partial^2 E_g}{\partial x^2} + \frac{1}{8(k_B T)^2} \left(\frac{\partial E_g}{\partial x} \right)^2 \hbar \omega_p(T) \right] - \frac{2(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11}\bar{a}^2} \left(\frac{\partial a(x)}{\partial x} \right)^2. \quad (16)$$

Расчеты показывают, что учет вклада, связанного с упругими напряжениями, приводит к значительному понижению критической температуры распада — на 200–400 К для разных растворов. Однако влияние упругих напряжений в ряде случаев может быть уменьшено. Прежде всего такое уменьшение возникает, если спинодальный распад происходит в эпитаксиальной пленке [16,17]. При неидеальном сопряжении областей разного состава вклад упругих напряжений также может существенно уменьшаться и мы возвращаемся к прежнему значению критической температуры, полученному по формуле (10). Поэтому формула (16) может служить для оценки минимальных значений критической температуры T_c .

В таблице приведены значения критической температуры распада, полученные для ряда твердых растворов $A^{III}B^V$ разными методами. Для сравнения мы использовали значения T_c , найденные без учета упругой энергии. Влияние упругой энергии приводит к одинаковому уменьшению значений T_c для всех моделей. Из сопоставления результатов видно, что значения критических температур, полученные с использованием различных моделей для химической свободной энергии и при помощи нашего метода, коррелируют друг с другом. Различия в значениях T_c свидетельствуют о том, что точность всех методов расчета, существующих в настоящее время, не слишком велика. Имеющиеся экспериментальные данные также лишь качественно согласуются с расчетами. При этом следует отметить, что выращивание твердых растворов обычно происходит в неравновесных условиях. Это может быть одной из причин некоторого расхождения значений T_c , полученных в эксперименте, с теоретическими расчетами.

Основное преимущество нашего подхода состоит в том, что он не требует использования подгоночных параметров. Величина T_c из формулы (10) выражается

через параметры зонной структуры твердого раствора. Их значения для разных твердых растворов могут быть найдены из эксперимента. Обычно необходимые для нас параметры известны с большей точностью, чем энтальпия смешивания, которая использовалась в работах [8–10]. Это делает предложенный нами метод более удобным для оценки величины T_c и определения области несмешиваемости для многокомпонентных твердых растворов.

Предложенный нами метод может быть обобщен для описания соединений с большим числом атомов в элементарной ячейке и многокомпонентных псевдобинарных соединений. Возможен также учет влияния влияния магнитных возбуждений в полумангнитных твердых растворах. Однако такие системы требуют дополнительных исследований.

Работа поддержана РФФИ (грант № 06-02-16991), программой президиума РАН „Квантовые наноструктуры“, Президентской программой поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-3415.2008.2).

Список литературы

- [1] S.N.G. Chu, S. Nakahara, K.E. Strege, W.D. Johnston. *J. Appl. Phys.*, **57**, 4619 (1985).
- [2] O. Ueda, T. Fijii, Y. Nakada, H. Yamada, I. Umebu. *J. Cryst. Growth*, **95**, 38 (1989).
- [3] S.W. Jum, T.-Y. Seong, J.H. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3443 (1996).
- [4] Н.А. Берг, Л.С. Вавилова, И.П. Ипатова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, Р.А. Пихтин, А.А. Ситникова, И.С. Тарасов, В.А. Шукин. *ФТП*, **33**, 544 (1999).
- [5] К.Л.С. Вавилова, В.А. Капитонова, Д.А. Лифшиц, А.В. Лютецкий, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, Г.В. Скрынников, И.С. Тарасов. *ФТП*, **34**, 325 (2000).
- [6] J.W. Cahn. *Trans. Met. Soc.*, **242**, 166 (1968).
- [7] А.Г. Хачатурян. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М., Наука, 1974).
- [8] G.V. Strungfellow. *J. Cryst. Growth*, **65**, 454 (1983).
- [9] И.П. Ипатова, В.Г. Малышкин, А.Ю. Маслов, В.А. Шукин. *ФТП*, **27**, 285 (1993).
- [10] M.V. Panish, M. Ilegems. *Phase equilibria in ternary III–V systems. Progress of Solid Stated Chemistry*, **7**, ed. by H. Reiss, J.O. McCaldin (Pergamon Press, N.Y., 1972) p. 39.
- [11] K. Sato, T. Fukushima, H. Katayama-Uoshida. *J. Phys.: Condnc. Matter*, **19**, 365 212 (2007).
- [12] А.И. Кигайгородский. *Смешанные кристаллы* (М., Наука, 1983).
- [13] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников* (М., Наука, 1978).
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Статистическая физика* (М.: Наука–Физматлит, 1995) т. 5.
- [15] Landolt-Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer, Berlin, 1982).
- [16] I.P. Ipatova, V.G. Malyshekin, V.A. Shchukin. *J. Appl. Phys.*, **74**(11), 7198 (1993).
- [17] I.P. Ipatova, V.G. Malyshekin, V.A. Shchukin. *Phil. Mag.*, **70**(4), 557 (1994).

- [18] S.W. Jun, T.-Y. Seong, J.H. Lee. Appl. Phys. Lett., **68** (24), 3443 (1996).
- [19] K.Y. Cheng, K.-C. Hsieh, J.N. Baillargeon. Appl. Phys. Lett., **60** (23), 2892 (1992).
- [20] T.L. McDevitt, S. Mahajan, D.E. Laughlin, W.A. Bonner, V.G. Keramidas. Phys. Rev. B, **45** (12), 6614 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

The effect of elementary excitation spectrum on spinodal decomposition of semiconductor solid solutions

A.Yu. Maslov, O.V. Proshina

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

Abstract To determine the critical temperature of solid solution spinodal decomposition the new theoretical method is suggested. This method is based on the inclusion of the composition dependencies of elementary excitations in the system. The equilibrium plasmon vibrations are demonstrated to have the most essential influence on the critical temperature. The analytical expression of the critical temperature in terms of band structure parameters of the solid solution has been obtained. Analysis of the role of another excitations in the systems is performed. A correlation is made between critical temperature values obtained and the currently available theoretical and experimental data.