ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР С МОДУЛИРОВАННЫМ СОСТАВОМ ПРИ КОГЕРЕНТНОМ РАЗДЕЛЕНИИ ФАЗ В ЧЕТВЕРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^{V}$

И. П. Ипатова, В. Г. Малышкин, А. Ю. Маслов, В. А. Щукин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 16.07.1992. Принята к печати 20.07.1992)

Построена теория неустойчивости четверных твердых растворов $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$-типа полупроводников $A^{III}B^{V}$ по отношению к когерентному разделению фаз. Показано, что четверные твердые растворы полупроводников $A^{III}B^{V}$ становятся неустойчивыми относительно когерентного разделения фаз при $T = 400$—1200 K. Установлено, что в результате разделения фаз возникает система слоистых доменов с чередующимся составом твердого раствора (или, другими словами, естественная напряженная слоистая сверхрешетка с макроскопическим периодом). Вблизи критической температуры диаграмма когерентного разделения фаз четверных твердых растворов и периоды естественных сверхрешеток получены в аналитическом виде. При произвольных температурах и составах твердого раствора диаграммы когерентного разделения фаз и периоды сверхрешеток рассчитаны численно на основе приближения регулярных растворов для четверных твердых растворов CaInAsP и CaAlAsSb.

Введение. Наблюдавшиеся в ряде экспериментальных работ [1–10] области несмешиваемости в твердой фазе тройных и четверных растворов полупроводников $A^{III}B^{V}$ указывают на неустойчивость однородных твердых растворов в некотором интервале температур и составов.

Эта неустойчивость объясняется спинодальным распадом твердых растворов. Она изучалась теоретически в работах де Крему [11], Стрингфелло [12] и Онабэ [13]. Развитую Каном [14] теорию спинодального распада они обобщили на четверные твердые растворы $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$-типа. Рассчитанные критические температуры спинодального распада T_c оказались очень высокими, $T_c \approx 1500$ K. Согласно этим расчетам, исследуемые твердые растворы должны быть неустойчивыми при $T < T_c$, что не соответствовало экспериментальным данным. Чтобы уменьшить это расхождение, Стрингфелло [15, 16] учел упругую энергию, возникающую из требования когерентного сопряжения фаз. В результате оказалось, что большинство четверных твердых растворов должны быть устойчивы при всех температурах до 0 K.

В работах Ипатовой и др. [17, 18] было показано, что использование модели регулярных твердых растворов Илегемса, Паниша и Джордана [19, 20] вместо DLP-модели Стрингфелло [21, 22] позволяет получить критические температуры спинодального распада четверных твердых растворов в интервале 400—1200 K, что соответствует температурам эпитаксиального роста этих материалов.

В последние годы в ряде работ [5–10] методами трансмиссионной электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей в твердых растворах наблюдались структуры с модуляцией состава с макроскопическими периодами (100—1000 Å). В настоящей работе показано, что распад неустойчивых твердых растворов приводит к возникновению абсолютно устойчивых слоистых структур, состоящих

из доменов с чередующимся составом твердого раствора. Слои перпендикулярны направлению наилегчайшего сжатия [001].

При температурах T и составах (x, y) вблизи критической точки $(T_c; x_c, y_c)$ использовалось разложение полной свободной энергии твердого раствора по степеням $(x - x_c)$, $(y - y_c)$, которое позволяет получить точное решение в аналитической форме для спинодальной кривой, кривой растворимости и макроскопических периодов доменной структуры. Для исследования устойчивости четверных твердых растворов по отношению к распаду на доменную структуру при произвольных температурах и составах была использована удельная химическая свободная энергия твердого раствора $f_{хим}$ в приближении регулярных твердых растворов, предложенном Илегемсом, Панишом и Джорданом [19, 20]. Модель регулярных твердых растворов существенно отличается от модели DLP, предложенной Стрингфелло [21, 22]. Модель DLP была использована в работах [15, 16] для анализа устойчивости твердых растворов. В отличие от DLP-модели, где $f_{хим}$ зависит от состава (x, y) только за счет зависимости постоянной решетки «a» от (x, y): $f_{хим}^{DLP}(x, y) = f(a(x, y))$, в модели регулярных твердых растворов $f_{хим}$ зависит от 8 независимых экспериментальных параметров и связана с постоянной решетки «a» только неявным образом. Эти параметры брались из независимых экспериментов для тройных твердых растворов. Никаких дополнительных параметров для четверных твердых растворов теория не содержит. В модели регулярных твердых растворов получена неустойчивость четверных твердых растворов полупроводников $A^{III}B^{V}$ по отношению к распаду на систему упругих концентрационных доменов при температурах 400—1200 K. Рассчитаны диаграммы когерентного разделения фаз для твердых растворов CaInAsP и CaAlAsSb. Периоды равновесных слоистых структур рассчитаны на основе теории упругих концентрационных доменов Хачатуряна [23].

Рассчитанные доменные структуры представляют собой напряженные слоистые сверхрешетки с макроскопической периодичностью. Информация о составе твердого раствора и толщине слоев может быть использована для оптимизации режимов эпитаксиального роста с целью получения сверхрешеток, менее подверженных процессам деградации.

1. Спинодальный распад вблизи критической температуры

В работе изучаются области неустойчивости на фазовой диаграмме $(T; x, y)$ четверных твердых растворов $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$-типа. Де Крему [11], Стрингфелло [12] и Онабэ [13] рассмотрели распад однородного твердого раствора на две однородные фазы с различным составом твердого раствора. Мы анализируем здесь другую возможность распада однородного твердого раствора, а именно распад на неоднородную систему напряженных слоев с чередующимся составом твердого раствора, которая может обеспечить минимум полной свободной энергии.

Для исследования устойчивости однородного твердого раствора мы сравним свободную энергию первоначально однородного твердого раствора с составом $(\bar{x}, \bar{y})$,

$$F^{(1)} = Nf(\bar{x}, \bar{y}), \tag{1}$$

(где N — число элементарных ячеек, а $f(x, y)$ — удельная свободная энергия) и свободную энергию двухфазной системы с составами (x_1, y_1) и (x_2, y_2). Две фазы с различным составом твердого раствора имеют различные постоянные решетки $a(x_1, y_1) \neq a(x_2, y_2)$. Это рассогласование решеток является источником упругих деформаций в системе. Поэтому двухфазная система обладает, в дополнение к химической свободной энергии, также и упругой свободной энергией. Поскольку твердые растворы полупроводников $A^{III}B^{V}$ состоят из чистых бинарных

соединений близкой химической природы, то изменение свободной энергии твердого раствора с составом меньше, чем сама $F_{хим}$. Это изменение имеет тот же порядок величины, что и упругая энергия. Таким образом, $F^{(2)}_{хим}$ и $F^{(2)}_{упр}$ следует рассматривать совместно. Полная свободная энергия двухфазной системы равна

$$F^{(2)} = F^{(2)}_{хим} + F^{(2)}_{упр}. \tag{2}$$

Спинодальной неустойчивостью называют неустойчивость однородного твердого раствора по отношению к бесконечно малым флуктуациям состава. Флуктуации состава удобно представить в виде суперпозиции статических концентрационных волн с различными **k**:

$$\delta x(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \widetilde{\delta x}(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{kr}}.$$

$$\delta y(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \widetilde{\delta y}(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{kr}}. \tag{3}$$

Для исследования спинодальной неустойчивости достаточно разложить двухфазную свободную энергию $F^{(2)}$ до квадратичных членов по переменным $\widetilde{\delta x}(\mathbf{k})$, $\widetilde{\delta y}(\mathbf{k})$. Спинодальный распад определяется «мягкой модой» $F^{(2)}$, исследованной Каном [24] для случая бинарных сплавов. Упругая свободная энергия даже в кубическом кристалле является анизотропной величиной. Поэтому и полная свободная энергия оказывается функцией направления **k**. В [24] было показано, что упругая свободная энергия минимальна для флуктуаций с волновыми векторами **k**, параллельными направлению наилегчайшего сжатия. Последнее определяется параметром упругой анизотропии

$$\xi = \frac{c_{11} - c_{12} - 2c_{44}}{c_{44}} < 0, \tag{4}$$

который отрицателен для всех твердых растворов $A^{III}B^{V}$, причем направление [001] является направлением наилегчайшего сжатия. Минимальная упругая энергия соответствует неоднородному твердому раствору с бесконечно малой одномерной модуляцией состава в направлении [001]. Как показано Хачатуряном [23], в случае двухфазной системы с конечной модуляцией состава минимум свободной энергии соответствует системе с модуляцией в направлении [001]. Оказывается возможным выразить свободную энергию такой двухфазной системы $F^{(2)}$ в аддитивной форме:

$$F^{(2)} = N_1 f(x_1, y_1) + N_2 f(x_2, y_2) \tag{5}$$

(где N_1, N_2 — числа элементарных ячеек в первой и второй фазах соответственно). Явное выражение для удельной свободной энергии f было получено Хачатуряном для бинарных сплавов (см. [23]). Обобщение на случай четверного твердого раствора дает удельную свободную энергию в виде

$$f(x, y) = f_{хим}(x, y) + f_{упр}(x, y), \tag{6}$$

где упругая свободная энергия четверного твердого раствора равна

$$f_{упр}(x, y) = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11}\bar{a}^2} \left(\left(\frac{\partial a(x, y)}{\partial x} \right) x + \left(\frac{\partial a(x, y)}{\partial y} \right) y \right)^2 +$$

$$+ \text{ линейные члены по } x \text{ и } y. \tag{7}$$

Линейные по x и y слагаемые не приведены в явном виде, поскольку они не влияют на критерии устойчивости. Чтобы получить критерии устойчивости однородного твердого раствора по отношению к бесконечно малым флуктуациям состава, подставим полную удельную свободную энергию $f(x, y)$ в критерии де Крему [11]. Эти критерии выражаются через элементы матрицы $\hat{\Lambda}$, составленной из вторых частных производных удельной свободной энергии по составу твердого раствора:

$$\frac{\partial^2 f(x, y, T)}{\partial x^2} > 0, \tag{8а}$$

$$\det \hat{\Lambda} \equiv \left(\frac{\partial^2 f(x, y, T)}{\partial x^2}\right)\left(\frac{\partial^2 f(x, y, T)}{\partial y^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 f(x, y, T)}{\partial x \partial y}\right)^2 > 0. \tag{8б}$$

При достаточно высоких температурах эксперименты [1–10] показывают, что твердые растворы устойчивы, т. е. неравенства (8) выполняются. Анализ диаграмм «ликвидус-солидус» для тройных твердых растворов полупроводников $A^{III}B^{V}$, выполненный Илегемсом, Панишом и Джорданом [19, 20], показывает, что образованию тройных твердых растворов соответствует положительная энтальпия образования: $\Delta H(A_{1-x}B_xC) = H(A_{1-x}B_xC) - (1-x)H(AC) - xH(BC) > 0$. В результате этого при достаточно низких температурах удельная химическая свободная энергия тройных твердых растворов $A_{1-x}B_xC$ как функция состава x имеет максимум, что приводит к распаду твердого раствора. Положительная энтальпия образования тройных твердых растворов способствует распаду и четверных твердых растворов при понижении температуры. Соответственно при понижении температуры определитель (8б) убывает за счет температурной зависимости $f_{хим}$. При высоких температурах оба критерия (8) выполняются, и гиперповерхность $f(x, y)$ является вогнутой. При некоторой температуре T_c и некотором составе (x_c, y_c) определитель (8б) для четверного твердого раствора может обратиться в нуль. Тогда при температурах $T < T_c$ гиперповерхность $f(x, y)$ имеет седловую точку, в окрестности которой четверные твердые растворы неустойчивы.

В окрестности седловой точки можно вместо составов x, y ввести переменные ζ и η вдоль главных осей матрицы $\hat{\Lambda}$. Именно переход к главным осям позволяет получить решение в аналитической форме. Мы выбираем направление скорейшего спуска в качестве направления ζ. Это означает, что собственное число матрицы $\hat{\Lambda}$, соответствующее переменной ζ, обращается в нуль при $T = T_c$ и отрицательно при $T < T_c$. Второе собственное число, соответствующее переменной η, положительно при всех составах. Такая ситуация отвечает переходу системы в двухфазное состояние.

В окрестности критической точки $(T_c;\ x_c,\ y_c)$ можно построить точное аналитическое описание спинодального распада с помощью разложения удельной свободной энергии $f(\bar{x}, \bar{y})$ по степеням ζ и η до стабилизирующих членов четвертого порядка. Разложение имеет вид:

$$f(\zeta, \eta, T) = f(0, 0, T) + \alpha_1\zeta + \alpha_2\eta + \beta_0(T_c - T)\zeta^2 - \beta_1(T_c - T)\zeta\eta + B_2\eta^2 +$$

$$+ C_0\zeta^3 + C_1\zeta^2\eta + C_2\zeta\eta^2 + C_3\eta^3 + D_0\zeta^4 + D_1\zeta\eta^3 + D_2\zeta^2\eta^2 + D_3\zeta^3\eta + D_4\eta^4 + \ldots \tag{9}$$

При температурах $T > T_c$ четверные твердые растворы устойчивы при любых составах (ζ, η). Из условий устойчивости (8а) следует, что

$$C_0 = C_1 = 0, \tag{10}$$

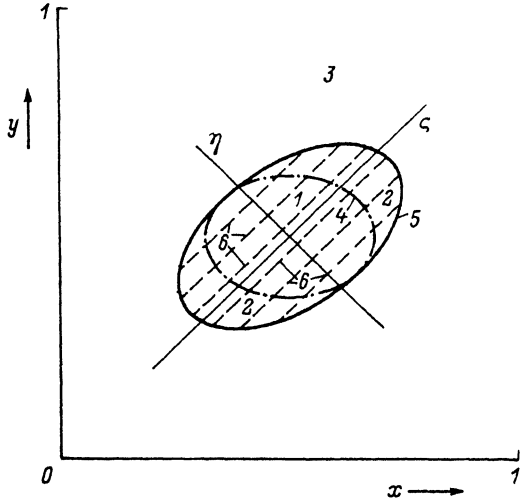

Рис. 1. Диаграмма когерентного разделения фаз вблизи критической температуры. *1* — область абсолютно неустойчивых твердых растворов; *2* — область метастабильных твердых растворов; *3* — область абсолютно устойчивых твердых растворов; *4* — спинодальная кривая; *5* — кривая растворимости; *6* — связывающие линии.

$$D_0 > 0. \tag{11}$$

Из неравенства (8б) следует третье условие, накладываемое на коэффициенты разложения:

$$\widetilde{D} \equiv D_2 - \frac{C_2^2}{B_0} - \frac{3D_1^2}{8D_0} > 0. \tag{12}$$

При температурах $T < T_c$ возникает область составов твердого раствора, где условия устойчивости (8) не выполняются, и однородный твердый раствор неустойчив. Граница области составов, в которой твердые растворы неустойчивы относительно бесконечно малых флуктуаций состава (эта граница называется спинодальной кривой), определяется уравнением

$$\det \hat{\Lambda} = 0. \tag{13}$$

Подставляя $f(\bar{\zeta}, \bar{\eta})$ из (9) в (13), можно сразу получить уравнение для спинодальной кривой:

$$3\left(\bar{\zeta} + \frac{D_1}{4D_0}\bar{\eta}\right)^2 + \frac{\widetilde{D}}{2D_0}\bar{\eta}^2 = \frac{\beta_0 (T_c - T)}{2D_0 T_c}. \tag{14}$$

Спинодальная кривая в окрестности T_c представляет собой эллипс. Она изображена на рис. 1 штрихпунктирной линией. Главные оси эллипса совпадают с главными осями (ζ, η) матрицы $\hat{\Lambda}$ вторых производных удельной свободной энергии по составу.

Равновесное двухфазное состояние удовлетворяет условию минимума свободной энергии двухфазной системы $F^{(2)}$ из (5), причем удельная свободная энергия приведена в уравнении (6). Равновесные составы двухфазной системы определяются этим условием. Свободная энергия $F^{(2)}$, выраженная через ζ и η, является функцией шести переменных: числа элементарных ячеек N_1 и N_2 и составов

твердого раствора (ζ_1, η_1) и (ζ_2, η_2) в каждой фазе. Поскольку в процессе разделения фаз число атомов каждого сорта сохраняется, минимум свободной энергии следует искать при дополнительных условиях сохранения числа катионов и анионов, которое в переменных (ζ, η) записывается в виде:

$$N_1\zeta_1 + N_2\zeta_2 = N\bar{\zeta}, \tag{15а}$$

$$N_1\eta_1 + N_2\eta_2 = N\bar{\eta}, \tag{15б}$$

где

$$N_1 + N_2 = N. \tag{15в}$$

Минимизация свободной энергии по отношению к остающимся трем независимым переменным дает три независимых уравнения, полученные Стрингфелло [12], который решил их численно. В окрестности критической точки разложение (9) позволяет получить решение в аналитическом виде. Два из этих трех уравнений соответствуют равенству химических потенциалов катионов (и/или анионов) в двух фазах и в переменных (ζ, η) имеют вид:

$$\left.\frac{\partial f}{\partial \zeta}\right|_{(\zeta_1,\eta_1)} = \left.\frac{\partial f}{\partial \zeta}\right|_{(\zeta_2,\eta_2)} = \mu_\zeta. \tag{16а}$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial \eta}\right|_{(\zeta_1,\eta_1)} = \left.\frac{\partial f}{\partial \eta}\right|_{(\zeta_2,\eta_2)} = \mu_\eta. \tag{16б}$$

Третье соотношение свидетельствует о наличии общей касательной прямой к гиперповерхности $f(\zeta, \eta)$ в точках (ζ_1, η_1) и (ζ_2, η_2):

$$f(\zeta_2, \eta_2) - f(\zeta_1, \eta_1) = \mu_\zeta(\zeta_2 - \zeta_1) + \mu_\eta(\eta_2 - \eta_1). \tag{17}$$

Решение уравнений равновесия (16), (17) с удельной свободной энергией из (9) дает равновесные составы двух фаз (ζ_1, η_1), (ζ_2, η_2). Составы ζ_1, ζ_2, соответствующие направлению скорейшего спуска на гиперповерхности свободной энергии $f(x, y)$ из (9), суть корни следующего уравнения:

$$\left(\zeta + \frac{D_1}{4D_0}\bar{\eta}\right)^2 + \frac{\tilde{D}}{2D_0}\bar{\eta}^2 = \frac{\beta_0(T_c - T)}{2D_0T_c}. \tag{18}$$

Составы η_1, η_2 оказываются равны составу $\bar{\eta}$ первоначально однородного твердого раствора,

$$\eta_1 = \eta_2 = \bar{\eta}. \tag{19}$$

Кривая, описываемая уравнением (18), представляет собой эллипс, изображенный на рис. 1 сплошной линией. Этот эллипс имеет те же главные оси (ζ, η), что и спинодальная кривая, и расположен снаружи от спинодальной кривой за счет множителя «3» в (14). Два эллипса имеют две общие точки касания: $(-(D_1/4D_0)\eta_0; \eta_0)$ и $((D_1/4D_0)\eta_0; -\eta_0)$ (здесь $\eta_0 = (\beta(T_c - T)/D_0T_c)^{1/2}$ — короткая полуось эллипсов).

Условия сохранения числа атомов (15) приводят к тому, что точка $(\bar{\zeta}, \bar{\eta})$, соответствующая составу первоначально однородного твердого раствора, является «центром тяжести» двух точек (ζ_1, η_1) и (ζ_2, η_2). Из этого утверждения имеются два следствия. Во-первых, если составы двух равновесных фаз известны, то

возможные значения состава первоначально однородного твердого раствора образуют отрезок прямой, соединяющий (ζ_1, η_1) и (ζ_2, η_2). Некоторые из этих отрезков, называемых связывающими линиями (tie lines), изображены на рис. 1 пунктирными линиями. Связывающая линия представляет собой проекцию на плоскость (ζ, η) общей касательной к гиперповерхности $f(\zeta, \eta)$ в точках (ζ_1, η_1) и (ζ_2, η_2). Из (19) следует, что связывающие линии при температурах, близких к T_c, параллельны главной оси ζ эллипсов (14) и (18), соответствующей направлению «скорейшего спуска» на гиперповерхности $f(x, y)$ из (9).

Во-вторых, распад однородного твердого раствора невозможен, если соответствующая его составу точка $(\bar{\zeta}, \bar{\eta})$ расположена вне эллипса (18). Эти твердые растворы являются абсолютно устойчивыми. Область абсолютно устойчивых твердых растворов обозначена как область 3 на рис. 1.

Область 2 между двумя эллипсами соответствует метастабильным твердым растворам. Кривая (18), разделяющая области абсолютно устойчивых и метастабильных твердых растворов, представляет собой кривую растворимости.

2. Равновесная структура двухфазных систем вблизи критической температуры

Когерентное разделение фаз в бинарных металлических сплавах было рассмотрено Хачатуряном [23] на основе теории упругости. В настоящем разделе выполнено аналогичное рассмотрение для четверных полупроводниковых твердых растворов.

Рассматривается когерентное разделение фаз, происходящее в некотором объеме V внутри однородной матрицы. Для описания комплекса, занимающего объем V, удобно ввести функцию формы $\vartheta(\mathbf{r})$. Функция $\vartheta(\mathbf{r})$ определена таким образом, что $\vartheta(\mathbf{r}) = 1$ внутри объема V, и $\vartheta(\mathbf{r}) = 0$ снаружи. Две фазы внутри комплекса описываются аналогичным образом с помощью функций формы каждой фазы $\vartheta_i(\mathbf{r})$ $(i = 1, 2)$. Эти функции удовлетворяют соотношению

$$\vartheta_1(\mathbf{r}) + \vartheta_2(\mathbf{r}) = \vartheta(\mathbf{r}), \tag{20}$$

которое означает, что внутри комплекса имеется только две фазы.

Две фазы с различным составом твердого раствора имеют различные постоянные решетки. Для когерентного сопряжения этих двух фаз необходимы упругие деформации. Свободная энергия представляет собой сумму $F^{(2)}$ из (5) и свободной энергии границы раздела $F_{\text{пов}}$. Как $F^{(2)}$, так и $F_{\text{пов}}$ зависят от формы каждой фазы, т. е. эти две энергии являются функционалами от $\vartheta_i(\mathbf{r})$. Хачатурян показал, что свободная энергия двухфазной системы минимальна для системы тонких пластин бесконечной протяженности, причем пластины с чередующимся составом твердого раствора должны располагаться перпендикулярно направлению наилегчайшего сжатия (направлению [001] для твердых растворов полупроводников $A^{III}B^{V}$). Фурье-образ $\tilde{\vartheta}_j(\mathbf{k})$ функции j-пластины, имеющей бесконечную протяженность, пропорционален $\delta(k_x)\,\delta(k_y)$ и не обращается в нуль только для $k_x = k_y = 0$, т. е. для волновых векторов $\mathbf{k}$, параллельных направлению z, (кристаллографическому направлению [001]). Поскольку в действительности комплекс имеет конечные размеры L, пластины также имеют конечную протяженность L. Полный объем комплекса V фиксирован, и, следовательно, каждая j-я пластина имеет малую конечную толщину d_j. Поэтому фурье-образ $\tilde{\vartheta}_j(\mathbf{k})$ функции формы не обращается в нуль также и для волновых векторов $\mathbf{k}$, которые несколько отклоняются от направления [001]. Это приводит к дополнительному вкладу в упругую свободную энергию $\Delta F_{\text{упр}}$, который мал по сравнению с $F_{\text{упр}}$ из (2) по параметру $d/L \ll 1$. Упругие деформации внутри j-го слоя в комплексе

оказываются однородными везде за исключением узкой области с толщиной $\sim d_j$ вблизи краев слоя. Деформации вблизи краев неоднородны. Комплекс состоит, таким образом, из чередующихся растянутых и сжатых слоев, различающихся по составу твердого раствора. Упругие напряжения в окружающей комплекс матрице оказываются скомпенсированными везде, кроме узкой области толщиной $\sim d_j$ вблизи поверхности комплекса. Минимум свободной энергии, соответствующий наилучшей компенсации упругих напряжений в матрице, достигается, когда слои с различным составом твердого раствора образуют периодическую структуру (см. [25], [23а], Приложение 4, [23б], § 10.3). Было установлено, что минимальный период соответствует одному слою первой фазы и одному слою второй фазы.

Качественная оценка периода d для комплекса с горизонтальными размерами $L_x = L_y \equiv L_\perp$ и вертикальным размером L_z определяется двумя малыми вкладами в свободную энергию $F^{(2)}$, которые не были учтены в (2) и которые зависят от d. Первый вклад представляет собой неоднородную часть упругой свободной энергии, обусловленный проникновением упругих напряжений в примыкающую к комплексу область матрицы, причем глубина проникновения имеет порядок d. Эта энергия по порядку величины равна

$$\Delta F_{\text{упр}} = \tilde{c}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 4L_\perp L_z d, \tag{21}$$

где $\tilde{c}$ — характерный упругий модуль, а $4L_\perp L_z d$ — полный объем приповерхностной области матрицы, в которую проникают упругие напряжения. Второй вклад обусловлен поверхностным натяжением на межфазных границах между соседними слоями. Он равен

$$F_{\text{пов}} = \gamma L_\perp^2 \frac{2L_z}{d}, \tag{22}$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения, $L_\perp^2$ — площадь межфазной границы, $2L_z/d$ — число межфазных границ. Поскольку энергия $\Delta F_{\text{упр}}$ растет с ростом d, а $F_{\text{пов}}$ уменьшается с d, имеется оптимальная величина периода d_{opt},

$$d_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{\gamma L_\perp}{2\tilde{c}\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2}}, \tag{23}$$

которая обеспечивает минимум свободной энергии $\Delta F_{\text{упр}} + F_{\text{пов}}$. Точное значение d_{opt}, найденное в [23] (см. [23], с. 273, формула (30.4), [23б], с. 332, формула (10.3.34)), равно

$$d_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{4\pi^3 \gamma L_\perp}{(c_{11} - c_{12})\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 |\xi|\, \alpha(\nu)\left(\frac{c_{11} + 2c_{12}}{c_{11}}\right)^2}}. \tag{24}$$

Здесь $\nu = N_1/N$ — доля вещества в первой фазе, $\alpha(\nu) = \alpha(1 - \nu)$ — численная функция, рассчитанная в [23б], с. 332.

Формально оптимальный период d_{opt} для четверных твердых растворов определяется формулой (24), полученной Хачатуряном. Однако рассогласование решеток двух фаз $\Delta a/a \equiv (a_2 - a_1)/\bar{a}$ и коэффициент поверхностного натяжения γ, входящие в (24), зависят от равновесных составов (x_1, y_1) и (x_2, y_2) четверного

твердого раствора в двух фазах. Зависимость рассогласования решеток двух фаз от составов описывается правилом Вегарда

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{\bar{a}} \left(\left(\frac{\partial a(x, y)}{\partial x} \right) (x_2 - x_1) + \left(\frac{\partial a(x, y)}{\partial y} \right) (y_2 - y_1) \right), \tag{25}$$

которое выполняется для твердых растворов полупроводников $A^{III}B^{V}$ с хорошей точностью.

Зависимость коэффициента поверхностного натяжения γ от составов получена на основе теории доменной стенки [26]. Для рассмотрения энергии доменной стенки в случае четверных твердых растворов нужно включить обусловленные неоднородностью состава вклады $\frac{1}{2}\varkappa_0 (\nabla\zeta)^2 + \varkappa_1 (\nabla\zeta)(\nabla\eta) + \frac{1}{2}\varkappa_2 (\nabla\eta)^2$ в удельную свободную энергию твердого раствора (9). Здесь ζ и η соответствуют главным осям матрицы $\hat{\Lambda}$ из (8). При этом существенной оказывается только неоднородность величины ζ, соответствующей направлению скорейшего спуска на гиперповерхности $f(x, y)$ из (9). В окрестности критической точки величина γ равна: $\gamma = \frac{\sqrt{2}}{12}\sqrt{D_0\varkappa_0}\,|\zeta_2 - \zeta_1|^3$. Коэффициент поверхностного натяжения γ, выраженный через составы твердого раствора (x, y), имеет вид

$$\gamma = \frac{\sqrt{2}}{12}\sqrt{D_0\varkappa_0}\,|(x_2 - x_1)\cos\varphi + (y_2 - y_1)\sin\varphi|^3. \tag{26}$$

Здесь φ — угол поворота, переводящего оси (x, y) в главные оси (ξ, η) матрицы $\hat{\Lambda}$ из (8).

Подстановка $\Delta a/\bar{a}$ из (25) и γ из (26) в формулу (24) позволяет найти зависимость оптимального периода d_{opt} структуры с модулированным составом от составов твердого раствора двух фаз.

3. Когерентное разделение фаз в четверных твердых растворах полупроводников $A^{III}B^{V}$ при произвольных температурах и составах

Для построения диаграммы когерентного разделения фаз четверных твердых растворов $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$-типа при произвольных температурах и составах мы используем удельную химическую свободную энергию твердого раствора в приближении регулярных твердых растворов, предложенном Илегемсом, Панишом и Джорданом [19, 20]. В этой модели полагают, что атомы A, B, C, D распределены по узлам соответствующих подрешеток хаотически. Удельная химическая свободная энергия равна $f_{хим}(T, x, y) = -TS_{смеш}(x, y) + f_1(T, x, y)$. Первое слагаемое представляет собой вклад энтропии смешивания в $f_{хим}$:

$$-TS_{смеш} = T\,[(1 - x)\ln(1 - x) + x\ln(x) + (1 - y)\ln(1 - y) + y\ln(y)]. \tag{27}$$

Вклад межатомного взаимодействия в $f_{хим}$ равен

$$f_1(T, x, y) = (1 - x)(1 - y)\mu^{(0)}_{AC}(T) + (1 - x)y\mu^{(0)}_{AD}(T) + x(1 - y)\mu^{(0)}_{BC}(T) + xy\mu^{(0)}_{BD}(T) + (1 - x)y(1 - y)\alpha_{AC-AD}(T) + xy(1 - y)\alpha_{BC-BD}(T) + (1 - x)x(1 - y)\alpha_{AC-BC}(T) +$$

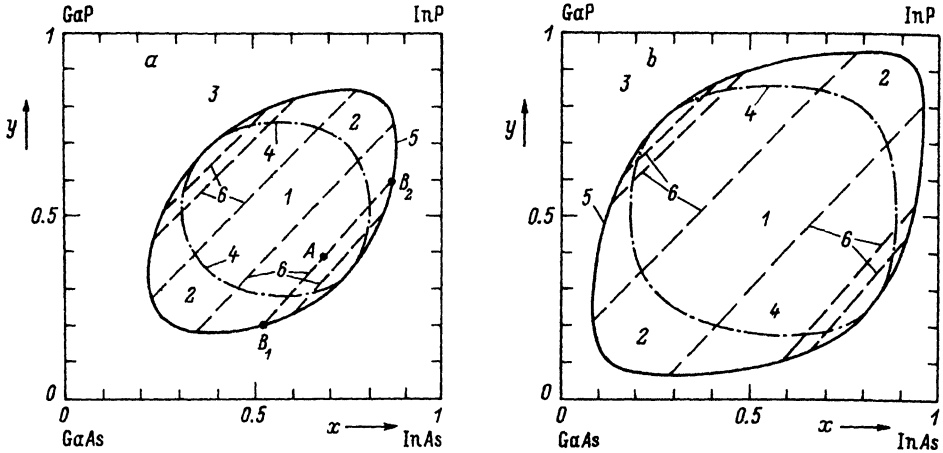

Рис. 2. Диаграмма когерентного разделения фаз для твердого раствора $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$. *1* — область абсолютно неустойчивых твердых растворов; *2* — область метастабильных твердых растворов; *3* — область абсолютно устойчивых твердых растворов; *4* — спинодальная кривая; *5* — кривая растворимости; *6* — связывающие линии. *a*) $T = 1100$ K, *b*) $T = 900$ K.

$$+ (1 - x)\, xy\alpha_{AD-BD}(T). \tag{28}$$

Здесь $\mu_{AC}^{(0)}$ — химический потенциал чистого компонента AC, а α_{AC-BC} — параметр взаимодействия, связанный с положительной энтальпией образования ΔH тройного твердого раствора $A_{1-x}B_xC$: $\Delta H = H(A_{1-x}B_xC) - (1 - x)\, H(AC) - xH(BC) = (1 - x)\, x\alpha_{AC-BC} > 0$. Положительные величины α_{ij-il} были найдены Илегемеом, Панишом и Джорданом [19, 20] из диаграмм солидус-ликвидус для тройных соединений $A^{III}B^{V}$. Положительные величины энтальпии образования способствуют распаду четверных твердых растворов. Полная удельная свободная энергия $f(x, y)$ состоит из трех слагаемых

$$f(T, x, y) = f_1(T, x, y) - TS_{смеш}(x, y) + f_{упр}(x, y). \tag{29}$$

Таблица 1

Параметры бездислокационных сверхрешеток, спонтанно образующихся в результате распада твердого раствора $Ga_{1-x}In_xAs_{1-y}P_y$ при различных температурах образования

T, K	Состав твердого раствора двух фаз		$L_\perp = 0.1$ мкм	$L_\perp = 1.0$ мкм
	$(x_1;\ y_1)$	$(x_2;\ y_2)$	$d_{опт}$, Å	$d_{опт}$, Å
1200	0.45; 0.29	0.78; 0.66	400	1260
1200	0.34; 0.37	0.69; 0.75	370	1165
1100	0.25; 0.50	0.55; 0.81	330	1040
1100	0.55; 0.21	0.86; 0.57	440	1385
1000	0.19; 0.54	0.49; 0.85	340	1070
1000	0.60; 0.16	0.90; 0.52	510	1605
900	0.16; 0.60	0.41; 0.87	340	1070
900	0.61; 0.11	0.94; 0.52	500	1575

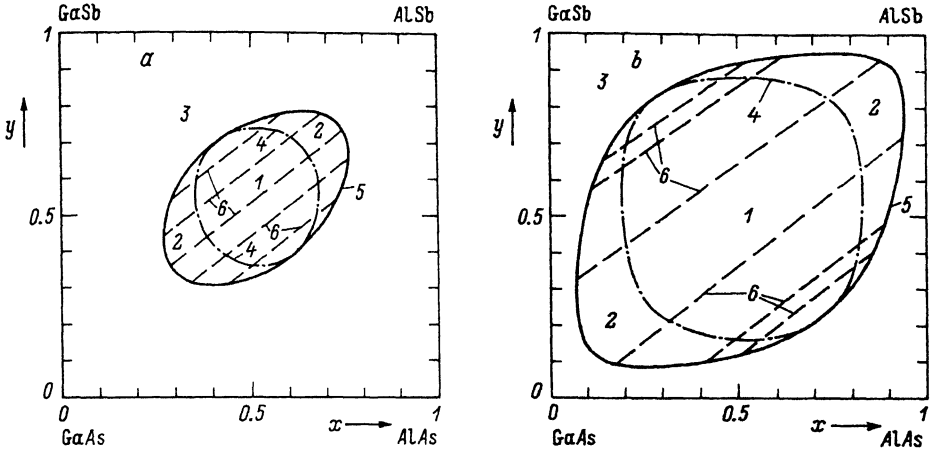

Рис. 3. Диаграмма когерентного разделения фаз для твердого раствора $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}Sb_y$. *1* — область абсолютно неустойчивых твердых растворов; *2* — область метастабильных твердых растворов; *3* — область абсолютно устойчивых твердых растворов; *4* — спинодальная кривая; *5* — кривая растворимости; *6* — связывающие линии. *a*) $T = 370$ K, *b*) $T = 300$ K.

Химическая энергия f_1 из (28) обеспечивает химическую движущую силу спинодального распада, в то время как $-TS_{\text{смеш}}$ из (27) и $f_{\text{упр}}$ из (7) препятствуют распаду и стабилизируют однородный твердый раствор. Результат конкуренции различных вкладов в свободную энергию зависит от конкретной модели для $f_1(T, x, y)$.

Численные расчеты были выполнены для двух четверных твердых растворов, GaInAsP и GaAlAsSb. Химическая свободная энергия $f_{\text{хим}}$ бралась из выражений (27), (28). Мы использовали упругую свободную энергию $f_{\text{упр}}$ из (7) [23, 24]. Величины экспериментальных параметров $\mu_{ij}^{(0)}(T)$ и α_{ij-il} брались из работы Баранова и др. [27], в которой исследовались диаграммы ликвидус-солидус для тройных твердых растворов. Решение уравнения $\det \hat{\Lambda} = 0$ позволило найти критические температуры: $T_c = 1275$ K для GaInAsP и $T_c = 390$ K для GaAlAsSb. Стрингфелло показал [12], что без учета упругой свободной энергии соответст-

Таблица 2

Параметры бездислокационных сверхрешеток, спонтанно образующихся в результате распада твердого раствора $Ga_{1-x}Al_xAs_{1-y}Sb_y$ при различных температурах образования

T, K	Состав твердого раствора двух фаз		$L_\perp = 0.1$ мкм	$L_\perp = 1.0$ мкм
	$(x_1; y_1)$	$(x_2; y_2)$	$d_{\text{опт}}$, Å	$d_{\text{опт}}$, Å
370	0.28; 0.38	0.73; 0.75	105	330
370	0.35; 0.31	0.76; 0.65	95	300
350	0.20; 0.48	0.68; 0.86	115	360
350	0.37; 0.21	0.82; 0.58	105	330
330	0.16; 0.54	0.63; 0.90	110	345
330	0.43; 0.16	0.84; 0.49	100	315
300	0.12; 0.61	0.57; 0.93	125	390
300	0.44; 0.10	0.88; 0.46	115	360

вующие критические температуры равны 1445 K и 973 K. Диаграмма когерентного разделения фаз для GaInAsP при температуре $T = 1100$ K построена на рис. 2, *а*. Штрихпунктирная линия (линия 4) изображает спинодальную кривую, разделяющую область абсолютно неустойчивых твердых растворов (область 1) и область метастабильных твердых растворов (область 2). Сплошная линия (линия 5) — это кривая растворимости (называемая также бинодальной изотермой), разделяющая области метастабильных и устойчивых (область 3) твердых растворов. Пунктиром (линия 6) проведены так называемые связывающие линии, соединяющие точки, соответствующие составам двух результирующих равновесных фаз. Например, точка «А» на рис. 2, *а* соответствует однородному твердому раствору с составом $(\bar{x}, \bar{y})$. Пунктирная связывающая линия, проходящая через точку «А», пересекает кривую растворимости в точках «B_1» и «B_2». Соответствующие составы (x_1, y_1) и (x_2, y_2) суть результирующие равновесные составы двухфазной системы.

Зависимость оптимального периода слоистой структуры d_{opt} от состава описывается формулой (24). Период d_{opt}, соответствующий центральным точкам различных связывающих линий ($\nu = 0.5$), рассчитан по формуле (24). Коэффициент поверхностного натяжения γ, входящий в (24), был вычислен с помощью модели доменной стенки, основанной на обобщении выражений (27), (28) на случай неоднородных твердых растворов. Из табл. 1 видно, что имеется большое разнообразие различных макроскопических периодов двухфазных систем. Периоды имеют величину 300—1500 Å, что соответствует по порядку величины периодам, наблюдавшимся в работах [5–10].

Диаграмма когерентного разделения фаз для твердого раствора GaInAsP выполнена в интервале температур 700—1200 K с шагом 50 K. Общая тенденция состоит в том, что область несмешиваемости расширяется с понижением температуры. Диаграмма, соответствующая температуре 900 K, приведена на рис. 2, *б*.

Диаграмма когерентного разделения фаз для четверного твердого раствора GaAlAsSb рассчитана для температурного интервала 300—390 K с шагом 20 K. Диаграммы для двух температур, $T = 370$ K и $T = 300$ K, построены на рис. 3, *а* и рис. 3, *б* соответственно. Периоды естественных напряженных слоистых сверхрешеток приведены в табл. 2.

4. Обсуждение результатов

В настоящей работе показано, что четверные твердые растворы $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$-типа полупроводников $A^{III}B^V$, имеющие положительную энтальпию образования, становятся при некоторой температуре неустойчивыми относительно когерентного разделения фаз. В результате разделения фаз возникает система упругих концентрационных доменов с чередующимся составом твердого раствора. Домены ориентированы перпендикулярно направлению наилегчайшего сжатия, т. е. направлению [001] в соединениях $A^{III}B^V$.

Когерентное разделение фаз в четверных твердых растворах полупроводников $A^{III}B^V$ изучалось теоретически в работах Стрингфелло [15, 16], где для химической энергии твердого раствора использовалась DLP-модель. Коренное различие между DLP-моделью и моделью регулярных твердых растворов, предложенной Илегемсом, Панишом и Джорданом [19, 20] и используемой в настоящей работе, состоит в следующем. Химическая энергия f_1 в DLP-модели зависит от состава твердого раствора только за счет зависимости постоянной решетки «*a*» от x и y: $f_1(x, y) = f_1(a(x, y))$. Поскольку $a(x, y)$ является с хорошей точностью линейной функцией x и y [см. (25)], всегда можно выбрать линейные комбинации величин x и y, обозначаемые ниже $\tilde{x}$, $\tilde{y}$, таким образом, что постоянная решетки не меняется с изменением $\tilde{x}$ вдоль линий $\tilde{y} = \text{const}$ и $a(\tilde{x}, \tilde{y}) = a(\tilde{y})$. Поэтому упругая свободная энергия из (7) не меняется вдоль линий $\tilde{y} = \text{const}$. Химическая

энергия f_1^{DLP} зависит только от величины постоянной решетки, и, следовательно, так же не меняется вдоль линий $\tilde{y} = \text{const}$. Вклад $f_{упр}$ в $\det \hat{\Lambda}$ из (8б), записанный в переменных $\tilde{x}$, $\tilde{y}$, в случае DLP-модели сводится к

$$\frac{\partial^2 (-TS_{mix})}{\partial \tilde{x}^2} \cdot \frac{\partial^2 f_{elastic}}{\partial \tilde{y}^2}. \tag{30}$$

Этот положительный вклад препятствует спинодальному распаду и приводит к уменьшению критической температуры T_c. В работах [15, 16] было показано, что стабилизирующее действие упругих напряжений дает $T_c = 0$ почти для всех четверных твердых растворов $A^{III}B^{V}$ и предотвращает их распад. Напротив, в модели регулярных твердых растворов химическая энергия $f_1(T, x, y)$ зависит от 8 независимых параметров $\mu_{ij}^{(0)}$ и α_{ij-il}, определяемых из различных экспериментов, и не фиксируется величиной постоянной решетки $a(x, y)$. Следовательно, $f_1(T, x, y)$ меняется вдоль линий $\tilde{y} = \text{const}$, в то время как $f_{упр}$ не меняется вдоль этих же линий. Вклад $f_{упр}$ в $\det \hat{\Lambda}$ в модели регулярных твердых растворов равен

$$\left(\frac{\partial^2 (-TS_{mix})}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 f_1}{\partial \tilde{x}^2}\right) \cdot \frac{\partial^2 f_{elastic}}{\partial \tilde{y}^2}. \tag{31}$$

Когда $\partial^2 f_1 / \partial x^2 < 0$, химическая энергия f_1 ослабляет стабилизирующее действие $f_{упр}$ и способствует распаду. Величины T_c, рассчитанные в модели регулярных твердых растворов, выше, чем T_c, рассчитанные в DLP-модели, и спинодальный распад имеет место для большинства четверных твердых растворов полупроводников $A^{III}B^{V}$ при разумных температурах 400—1200 K.

Следует отметить, что чисто когерентное сопряжение двух фаз конкурирует с процессами сопряжения, сопровождающимися появлением дислокаций несоответствия [28]. Какая из двух возможностей осуществится, зависит от кинетики. Однако кинетические аспекты явления в настоящей работе не рассматриваются.

Экспериментально наблюдаемый распад однородных твердых растворов происходит в процессе жидкофазной [5—9] и газофазной [10] эпитаксии при температурах 900—1000 K, когда скорость диффузии достаточно высока. Рассчитанные величины периодов равновесных структур могут быть полезны при изготовлении сверхрешеток, менее подверженных процессам деградации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] E. K. Muller, J. L. Richards. J. Appl. Phys., 35, 1233 (1964).
[2] M. F. Gratton, J. C. Wooley. J. Electron. Mater., 2, 455 (1973).
[3] K. Nakjima, K. Osamura, K. Yasuda, Y. Murakami. J. Cryst. Growth., 41, 87 (1977).
[4] R. E. Nahory, M. A. Pollock, D. E. Beebe, J. C. de Winter, M. Ilegems. J. Electrochem. Soc., 125, 1053 (1978).
[5] P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, H. Launois. Appl. Phys. Lett., 40, 963 (1982).
[6] F. Glas, M. M. J. Treacy, M. Quillec, H. Launois. J. Physique, 43, C5—11 (1982).
[7] S. Mahajan, B. V. Dutt, H. Temkin, R. J. Cava, W. A. Bonner. J. Cryst. Growth., 68, 589 (1984).
[8] O. Ueda, S. Isozumi, S. Komiya. Japan. J. Appl. Phys., 23, L241 (1984).
[9] A. G. Norman, G. R. Booker. J. Appl. Phys., 57, 4715 (1985).
[10] N. G. Chu, S. Nakahara, K. E. Strege, W. D. Johnston, Jr. J. Appl. Phys., 57, 4610 (1985).
[11] B. de Cremoux. J. Physique, 43, C5—19 (1982).
[12] G. B. Stringfellow. J. Cryst. Growth., 58, 194 (1982).
[13] K. Onabe. Japan. J. Appl. Phys., 21, L323 (1982).
[14] J. W. Cahn. Trans. Met. Soc., 242, 166 (1967).
[15] G. B. Stringfellow. J. Electron. Mater., 11, 903 (1982).
[16] G. B. Stringfellow. J. Cryst. Growth., 65, 454 (1983).
[17] I. P. Ipatova. In: Proc. XX Int. Conf. Phys. Semicond. Thessaloniki (ed. by E. M. Anastassakis, J. D. Joanopoulos), 2, 913 (1990).

[18] I. P. Ipatova, V. A. Shchukin, V. G. Malyshkin, A. Yu. Maslov, E. Anastassakis. Sol. St. Commun., 78, 19 (1991).
[19] M. Ilegems, M. B. Panish. J. Phys. Chem. Sol., 35, 409 (1974).
[20] A. S. Jordan, M. Ilegems. J. Phys. Chem. Sol., 36, 329 (1975).
[21] G. B. Stringfellow. J. Phys. Chem. Sol., 34, 1249 (1973).
[22] G. B. Stringfellow. J. Cryst. Growth., 27, 21 (1974).
[23] А. Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, 384. М. (1974); A. G. Khachaturyan. Theory of structural transformations in solids, John Wiley and Sons, 574. N. Y. (1983).
[24] J. W. Cahn. Acta Met., 10, 179 (1962).
[25] A. G. Khachaturyan. Phys. St. Sol., 35, 119 (1969).
[26] А. Г. Хачатурян, Р. А. Сурис. Кристаллография, 13, 83 (1968).
[27] А. Н. Баранов, Б. Е. Джуртанов, А. М. Литвак, С. В. Сяврис, Н. А. Чарыков. Журн. неорган. химии, 35, 1020 (1990).
[28] J. H. Van der Merve, W. A. Jesser. J. Appl. Phys., 63, 1509 (1988).

Редактор Ю. Б. Лянда-Геллер