

Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов $(\text{Al,Ga})\text{InP}_2$

© А.С. Власов¹, В.Ю. Аксенов¹, А.В. Анкудинов¹, Н.А. Берт¹, Н.А. Калюжный¹, Н.В. Павлов¹,
Е.В. Пирогов², Р.А. Салий¹, И.П. Сошников^{1,2}, А.С. Щенин^{1,3}, А.М. Минтаиров¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vlasov@scell.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2025 г.

В окончательной редакции 23 июня 2025 г.

Принята к публикации 23 июня 2025 г.

Методом эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках GaAs получены спонтанно упорядоченные слои AlGaInP_2 со структурой CuPt_B и степенью упорядочения $\eta = 0.16\text{--}0.46$. Используя метод зондовой микроскопии Кельвина, обнаружена зависимость величины поверхностного потенциала слоев от η . Сравнительный анализ поведения $\text{CuPt}_B\text{-AlGaInP}_2$ - и $\text{CuPt}_B\text{-GaInP}_2$ -твердых растворов при механическом воздействии показал наличие мартенситного перехода и связанного с ним изменения поверхностного потенциала в обоих материалах. Обнаружено влияние Al на увеличение величины встроенного электрического поля в напряженном состоянии кристаллической решетки, а также уменьшение времени восстановления (релаксации) слоя.

Ключевые слова: пьезоэлектрический эффект, мартенситный переход, AlGaInP_2 , кельвин-зондовая микроскопия.

DOI: 10.61011/FTP.2025.03.61090.7740

1. Введение

В современной оптоэлектронике получили широкое распространение твердые растворы на основе фосфидов соединений $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ и $(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ ввиду возможности согласования слоев по параметру решетки с подложками GaAs ($x = 0.47\text{--}0.48$ при изменении содержания Al (y) от 0 до 1 соответственно) и большой ширины запрещенной зоны в диапазоне 1.9–2.1 эВ (далее GaInP_2 и AlGaInP_2). Твердые растворы GaInP_2 являются наиболее ярким и хорошо изученным представителем полупроводниковых материалов, в которых наблюдается спонтанное упорядочение в монослойную сверхрешетку $\text{GaP}_1/\text{InP}_1$ вдоль направлений $(111)_B$ соответствующее структуре CuPt_B в катионной подрешетке [1]. Эта структура имеет тригональную C_{3v} группу симметрии, что приводит к возникновению пьезоэлектрических полей в эпитаксиальных слоях $\text{CuPt}_B\text{-GaInP}_2$ [2], которые были детально исследованы нами в работах [3,4] и использованы для управления электронными состояниями в полупроводниковых наногетероструктурах, таких как InP/GaInP_2 -квантовые точки и дихалькогениды переходных металлов [5].

Исследования с использованием кельвин-зондовой микроскопии (КЗМ) в комбинации со структурными и оптическими измерениями показали зависимость пьезоэлектрических полей эпитаксиальных слоев GaInP_2 , имеющих степень упорядочения $\eta \sim 0.5$ и толщину $d = 70\text{--}1500$ нм от механического (скалывание) и теп-

лового (отжиг) воздействия, что обусловлено мартенситным переходом, т. е. переключением кристаллической решетки между напряженным и релаксированным состояниями CuPt_B -структуры [3]. Измеренные значения полей E_{PE} составили значения ± 100 кВ/см (положительное для напряженного и отрицательное для релаксированного состояний) и показали сильное уменьшение $|E_{PE}|$ с увеличением толщины слоя (до значений ± 7 кВ/см), обусловленное закреплением уровня Ферми и пьезоэлектрическим легированием. Было также обнаружено уменьшение $|E_{PE}|$ (до значений ± 2 кВ/см) и подавление релаксации кристаллической решетки с уменьшением степени упорядочения [4].

В настоящей работе мы представляем аналогичные исследования упорядоченных слоев $\text{CuPt}_B\text{-AlGaInP}_2$ с содержанием алюминия $y_{Al} \sim 0.35$, с целью исследования влияния Al на мартенситный переход и величину E_{PE} и расширения возможностей контроля пьезоэлектрических свойств этих материалов.

2. Эксперимент

2.1. Эпитаксия

Твердые растворы $(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ выращивались методом эпитаксии из металл-органических соединений (МОС-гидридной эпитаксии) на установке Aixtron AIX-200/4. Температура роста составляла 690 °С. Использовались подложки GaAs(001) с разориентацией

Таблица 1. Параметры слоев AlGaInP₂

Образец	#150–0	#150–6	#15–0	#15–6
d , мкм	1.58	1.66	1.74	1.82
x_{In} , %	50.3	49.4	48.7	48.2
y_{Al} , %	35.6 (0.9)	35.8 (1.7)	34.8 (2.4)	36.5 (1.3)
$\Delta E_g(PL)$ @4 K, мэВ	131.4 (3.9)	72.3 (6.5)	61.3 (10.2)	27.6 (5.8)
η_4	0.64 (0.01)	0.47 (0.02)	0.44 (0.04)	0.29 (0.03)
$\Delta E_g(PL)$ @300 K, мэВ	68.7 (3.9)	23.6 (6.5)	61.3 (10.2)	27.6 (5.8)
η_{300}	0.46 (0.01)	0.27 (0.04)	0.29 (0.05)	0.16 (0.06)

Примечание. В скобках указаны среднеквадратичные отклонения измерений.

0 и 6° в сторону направления [111]. Использование разориентированных подложек приводит к понижению степени упорядочения. Помимо разориентации подложки на степень упорядочения может оказывать влияние также соотношение потоков компонентов V и III групп. Рост слоев осуществлялся при соотношении потоков V/III групп, равном 150 и 15. В тройных твердых растворах GaInP₂ снижение соотношения потоков V/III приводит к понижению степени упорядочения при температуре роста 690 °С. Совместно с эффектом от использования разориентированных подложек степень упорядочения может варьироваться от 0.56 (соотношение V/III = 150, 0° разориентация) до 0.05 (соотношение V/III = 15, 6° разориентация) [4].

2.2. Методики измерений

Для оценки состава твердого раствора использовался комплексный подход с применением методов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и рентгеновской дифракции (XRD). Состав, морфология слоев и их толщина исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) SUPRA 25 Carl Zeiss, оборудованного приставкой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Ultim Oxford Instruments. Параметр решетки слоев оценивался по кривым качания, полученным с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 с использованием CuK α (0.154 нм) излучения.

Наличие упорядочения и структура твердых растворов оценивались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) по наличию сверхструктурных рефлексов в положениях 1/2{111}, соответствующих типу CuPt_B, и по изображениям, полученным с помощью рефлексов типа 1/2{111}.

Спектры фотолюминесценции измерялись на установке для исследования микрофотолюминесценции (μ -PL) при температурах от 5 до 300 К. Метод кельвинзондовой микроскопии (КЗМ) был использован для измерения распределения поверхностного потенциала и определения величины встроенного электрического поля упорядоченных слоев. Карты поверхностного потенциала измерялись до и после упругого механического воздействия на образцы (скалывания) по плоскости роста, а также по поверхности скола для определения

разницы между потенциалом слоя и подложки. Напряженность встроенного поля оценивалась исходя из разности потенциалов и толщины слоя.

3. Результаты

3.1. Определение степени упорядочения

В табл. 1 представлены результаты исследований слоев AlGaInP₂ для определения степени упорядочения. Исследовались 4 образца, выращенных при соотношении потоков V/III 150 и 15 на подложках с разориентацией Θ , равной 0 и 6° (отражено в обозначении образцов). В связи с тем что точность определения состава EDX методом невысока — среднеквадратичное отклонение достигает нескольких процентов, для повышения точности использовался комплексный подход. Содержание In оценивалось исходя из кривых качания рентгеновской дифракции, принимая, что согласованный состав составляет 0.49 для GaInP₂ и 0.48 для AlInP₂ и линейно меняется для промежуточных составов. Исходя из полученных значений x_{In} коррелировались значения концентраций Al и Ga, полученные EDX методом.

Степень упорядочения определялась по формуле

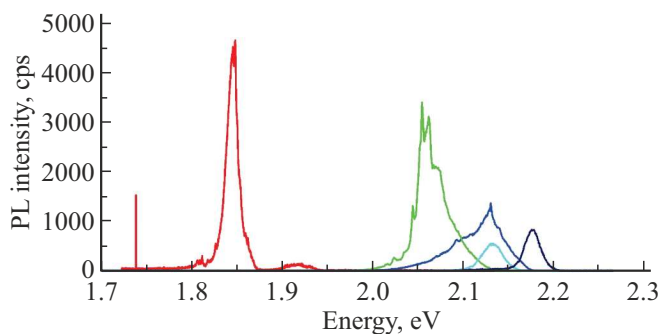
$$\eta = \sqrt{\Delta E_g / \Delta_1},$$

где $\Delta_1 = -0.32$ эВ — расчетная величина сужения ширины запрещенной зоны для идеально ($\eta = 1$) упорядоченного твердого раствора GaInP₂ [6]. Для четверных твердых растворов AlGaInP₂ подобные расчеты не проводились, поэтому значение степени упорядочения, полученное таким образом, является оценочным и может использоваться для сравнения параметров слоев, близких по значению состава. Величина сужения ширины запрещенной зоны оценивалась по квадратичной формуле с использованием соответствующих параметров провисания [7].

Из таблицы следует, что использование разориентированных подложек приводит к снижению степени упорядочения, однако в отличие от тройных твердых растворов [4] эффект от снижения соотношения потоков V/III менее заметный. Измерения при комнатной температуре демонстрируют максимальную степень упорядочения

Таблица 2. Результаты КЗМ измерений слоев AlGaInP₂

Образец		#150–0	#150–6	#15–0	#15–6
η		0.46	0.27	0.29	0.16
U^{001} , мВ	Начальное состояние	670	480	1130	1200
	После скалывания	940	420	980	1320
	Изменение	+270	–60	–150	+120

Рис. 1. μ PL спектры упорядоченного GaInP₂ ($\eta = 0.56$) и слоев AlGaInP₂ с разной степенью упорядочения ($\eta = 0.46–0.16$).

$\eta = 0.46$ для образца #150–0, ее снижение до 0.27–0.29 для образцов #150–6 и #15–0 (т.е. эффект от использования разориентированной подложки и снижения соотношения потоков V/III групп примерно одинаковый) и минимальное значение степени упорядочения $\eta = 0.16$ для образца #15–6.

При снижении температуры измерений до 5 К результаты выглядят несколько иначе. При соотношении потоков V/III, равном 150, степень упорядочения составляет 0.6 и 0.44 для разориентации 0 и 6°, а при соотношении V/III, равном 15, –0.49 и 0.29 соответственно.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ, измеренные при $T = 5$ К. Из спектров видно, что в образцах, выращенных при соотношении потоков V/III = 150, хорошо заметны отдельные полосы, связанные с локализованными состояниями, которые традиционно связывают с антифазными границами между упорядоченными доменами [8,9], и их отсутствие в образцах #15-х указывает на разницу в микроструктуре слоев. Для сравнения приведен спектр упорядоченного тройного твердого раствора GaInP₂, в котором также наблюдается излучение от локализованных состояний, однако ширина полосы излучения существенно ниже, что указывает на большую величину флуктуаций состава в присутствии Al. Ввиду того что исследования поверхностного потенциала проводятся при комнатной температуре, степень упорядочения, также полученная по измерениям при комнатной температуре, представляется более репрезентативным значением, так как менее подвержена искажениям, связанным с локализацией носителей.

На рис. 2 представлены темнопольные снимки ПЭМ, полученные из сверхструктурных рефлексов типа $1/2\{111\}$ и соответствующие им картины дифракции (вставки в левом нижнем углу). Из данных просвечивающей электронной микроскопии следует, что во всех образцах наблюдается упорядочение типа CuPt_B. Можно отметить, что, с одной стороны, границы между доменами образца #15–0 более четкие по сравнению с образцом #150–0, однако размер наблюдаемых доменов заметно меньше. В то же время интенсивность сигнала сверхструктурных $1/2\{111\}$ рефлексов образца #15–6 заметно ниже и, соответственно, наличие антифазных границ прослеживается менее четко. Косвенно это может свидетельствовать о снижении степени упорядочения, а также о снижении среднего размера упорядоченных доменов.

3.2. Результаты КЗМ исследований пьезоэлектрического эффекта

В табл. 2 собраны результаты КЗМ исследований усредненного поверхностного потенциала слоев в начальном состоянии и после упругого воздействия (скалывания). В начальном состоянии значения поверхностного потенциала у всех образцов отличаются. Учитывая тот факт, что измерения проводились в затемненных условиях (лазерный луч обратной связи направлялся в область, удаленную от кончика зонда), подобные расхождения невозможно объяснить небольшим изменением уровня легирования. Согласно данным вольт-фарадных исследований, уровень концентрации свободных носителей исследованных слоев изменяется в диапазоне от $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $p = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В полупроводниковых материалах, из-за наличия пининга уровня Ферми, влияние легирования на величину поверхностного потенциала, измеряемую КЗМ методом, минимально и при дополнительном освещении может достигать нескольких десятков милливольт [10,11]. Разница в значениях КЗМ потенциала слоев AlGaInP₂ достигает нескольких сотен милливольт. В образце с максимальной степенью упорядочения наблюдается среднее значение поверхностного потенциала +670 мВ, что лишь на 120 мВ отличается от потенциала подложки. Уменьшение степени упорядочения ведет к изменению величины поверхностного потенциала как в сторону уменьшения (до 480 мВ у образца #150–6), так и в сторону увеличения до 1200 мВ в слое

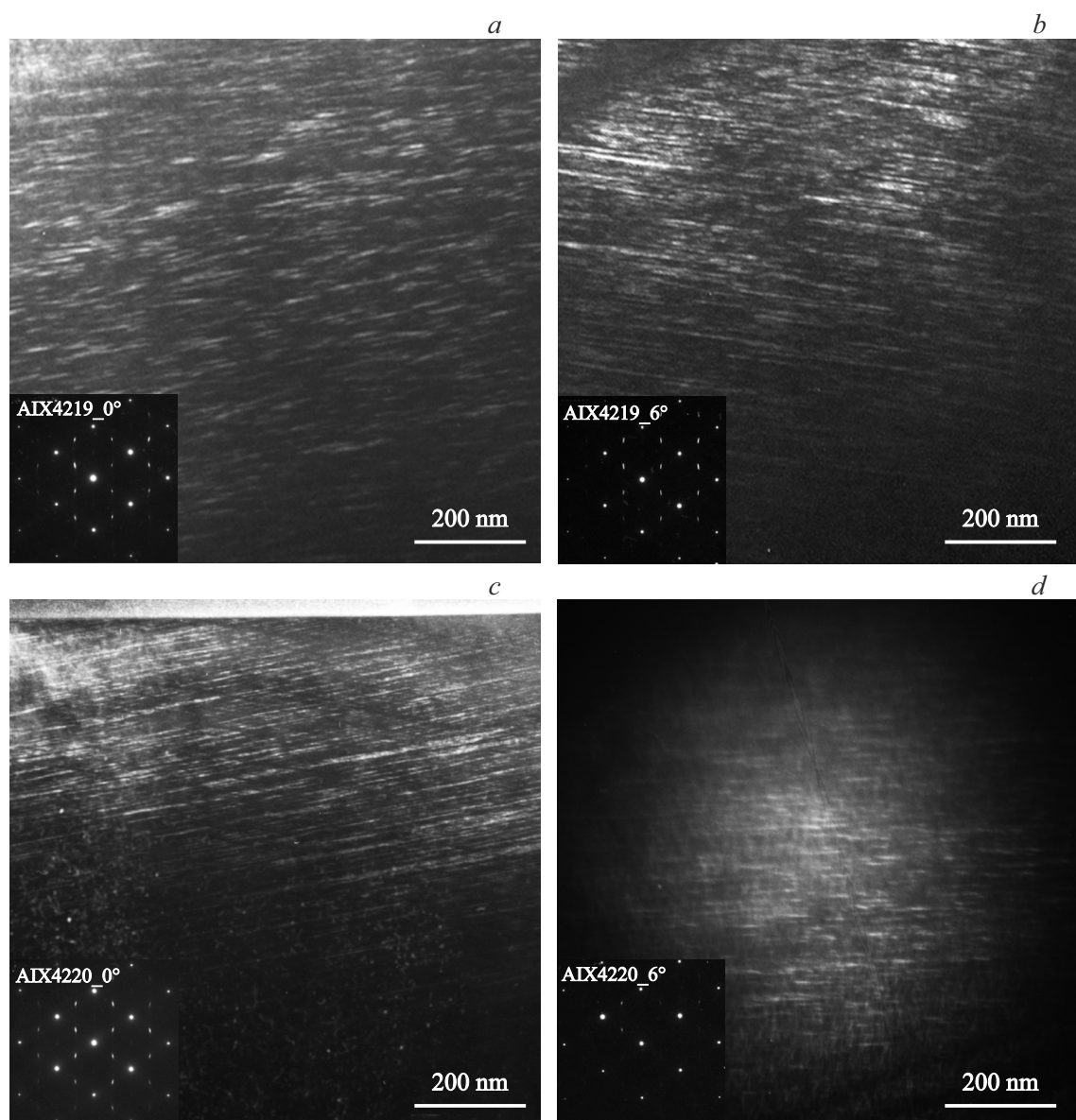


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения поперечного сечения пленки для сверхструктурного отражения типа $1/2\{111\}$ и соответствующие картины дифракции. Образцы: *a* — #150–0, *b* — #150–6, *c* — #15–0 и *d* — #15–6.

с минимальной степенью упорядочения. Скалывание образцов приводит, на первый взгляд, к незначительным эффектам: изменение потенциала составляет от нескольких десятков до 270 мВ, при этом изменения могут иметь разнонаправленный характер, как в сторону уменьшения так и в сторону увеличения потенциала. Таким образом, на основе данных измерений можно судить о наличии связи между величиной поверхностного потенциала и степенью упорядочения и существовании втрещенного электрического поля, вызванного эффектами упорядочения. Более заметные систематические изменения обнаруживаются при исследовании слоев меньшей толщины.

На рис. 3 представлены карты поверхностного потенциала образца, аналогичного #150–0 толщиной 500 нм

(#150-0_05) в начальном состоянии и после скалывания. Хорошо заметно, что в начальном состоянии (рис. 3, *a*) карта потенциала равномерна, отклонения составляют в среднем ± 10 мВ (аппаратный шум). После скалывания (рис. 3, *b*) наблюдается скачок потенциала до величины -2.2 В в результате мартенситного перехода кристалла в напряженное состояние [3], при этом в процессе измерения происходит постепенное восстановление потенциала (рис. 3, *b–c*). В отличие от тройных соединений GaInP_2 присутствие Al приводит к более быстрым эффектам. В то время как в слоях GaInP_2 для восстановления исходного состояния при комнатной температуре могут понадобиться дни, слой AlGaInP_2 демонстрирует возврат к исходному состоянию в течение нескольких десятков минут. На рис. 3, *d* представлено

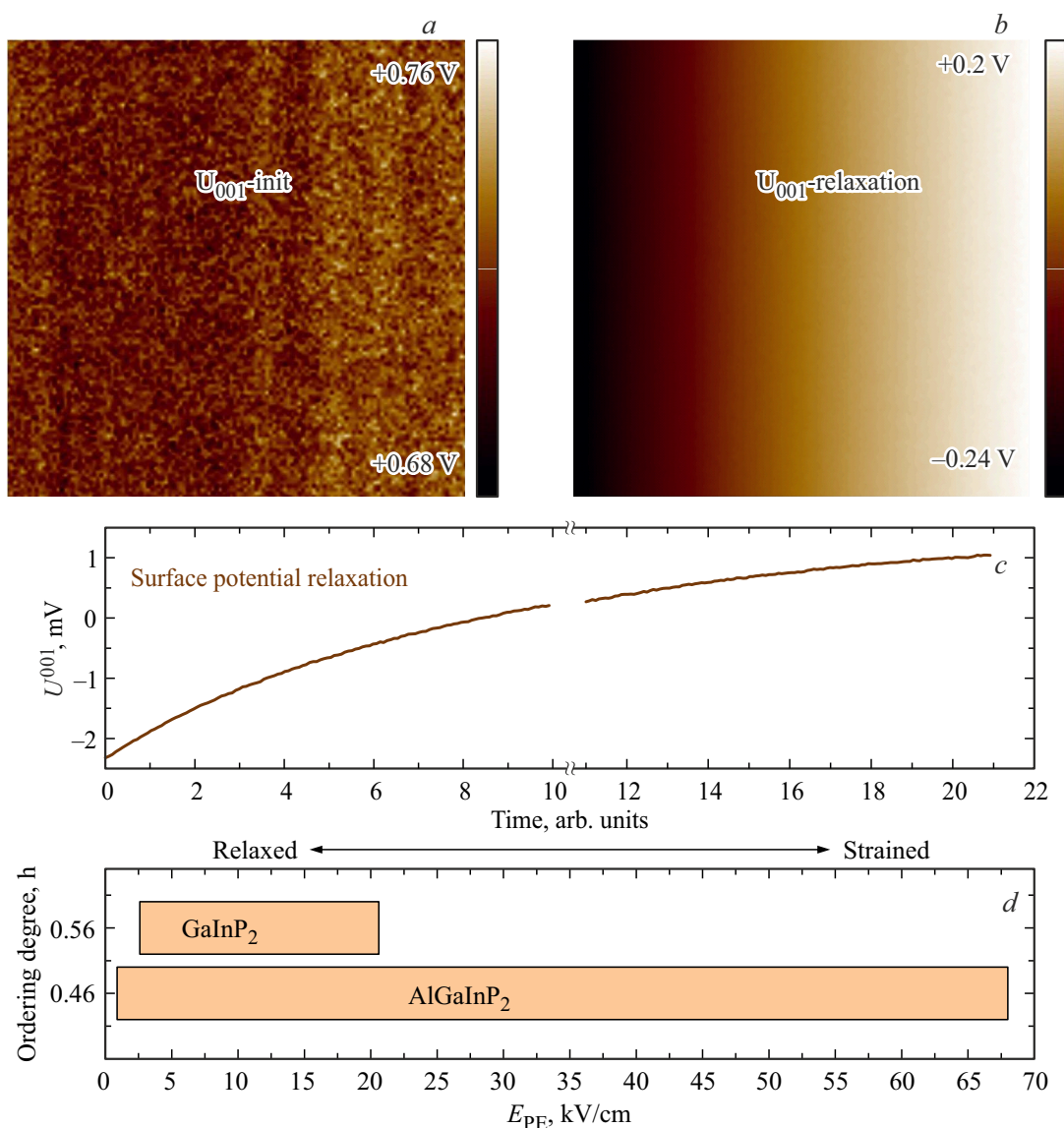


Рис. 3. Карта поверхностного потенциала образца #150–0_05 до (a) и после (b) скальвания, c — временная зависимость изменения поверхностного потенциала после скальвания, d — диапазон изменения пьезоэлектрического поля, вызванного мартенситным переходом в $AlGaInP_2$ - и $GaInP_2$ -слоях.

сравнение диапазона изменения величины встроенного электрического поля $GaInP_2$ - и $AlGaInP_2$ -слоев толщиной ~ 500 нм и степенью упорядочения 0.56 и 0.46 соответственно. Видно, что величина пьезоэлектрического эффекта в слое, содержащем Al, существенно выше и встроенное электрическое поле может достигать значений 68 кВ/см при толщине слоя 500 нм (против 20.5 кВ/см в $GaInP_2$).

4. Заключение

Методом кельвин-зондовой микроскопии проведены исследования величины поверхностного потенциала слоев $AlGaInP_2$, упорядоченных в структуру $CuPt_B$. Обнаружено, что величина поверхностного потенциала в

стационарном состоянии зависит от степени упорядочения. Сравнительный анализ $AlGaInP_2$ -слоев с упорядоченными слоями $GaInP_2$ показал, что добавление Al в слой твердого раствора приводит к увеличению скачка потенциала и связанного с ним электрического поля в результате мартенситного перехода из релаксированного состояния в напряженное. Кроме того, четверные твердые растворы показали заметно более короткие времена восстановления до возвращения кристалла в исходное (релаксированное) состояние.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-29-00375 (А.С. Власов, Н.В. Павлов, А.С. Щенин). Ис-

следования рентгеновской дифракции слоев выполнены в рамках государственного задания № FSRM-2023-0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys*, ed. by A. Mascarenhas (Springer Science + Business Media LLC, N.Y., 2002) p. 474.
- [2] R.G. Alonso, A. Mascarenhas, G.S. Homer, K. Sinha, J. Zhu, D.J. Friedman, K.A. Bertness, J.M. Olson. *Solid State Commun.*, **88**, 341 (1993).
- [3] A.V. Ankudinov, N.A. Bert, M.S. Dunaevskiy, A.I. Galimov, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, A.V. Myasoedov, N.V. Pavlov, M.V. Rakhlin, R.A. Salii, A.A. Toropov, A.S. Vlasov, E.V. Pirogov, M.A. Zhukovskiy, A.M. Mintairov. *Appl. Phys. Lett.*, **124**, 052101 (2024).
- [5] A.C. Власов, В.Ю. Аксенов, А.В. Анкудинов, Н.А. Берт, Н.А. Калюжный, Д.В. Лебедев, Р.А. Салий, Е.В. Пировов, А.М. Минтаиров. *Опт. и спектр.*, **132** (11), 1127 (2024).
- [6] P.A. Balunov, A.V. Ankudinov, I.D. Breev M.S. Dunaevskiy, A.S. Goltaev, A.I. Galimov, V.N. Jmerik, K.V. Likhachev, M.V. Rakhlin, A.A. Toropov, A.S. Vlasov, A.M. Mintairov. *Appl. Phys. Lett.*, **122**, 222102 (2023).
- [7] A. Zunger, S. Mahajan. *Handbook on Semiconductors* (Elsevier, Amsterdam, 1994) v. 3A.
- [8] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan. *J. Appl. Phys.*, **89**, 5815 (2001).
- [9] B. Fluegel, A. Mascarenhas, J.F. Geisz. *Phys. Rev. B*, **80**, 125333 (2009).
- [10] S. Smith, A. Mascarenhas, J.M. Olson. *Phys. Rev. B*, **68**, 153202 (2003).
- [11] T. Mizutani, T. Usunami, Sh. Kishimoto, K. Maezawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 4893 (1999).

Редактор Г.А. Оганесян

Ferroelectric properties of (Al,Ga)InP₂ alloys

A.S. Vlasov¹, V.Yu. Axenov¹, A.V. Ankudinov¹,
N.A. Bert¹, N.A. Kalyuzhnyy¹, N.V. Pavlov¹,
E.V. Pirogov², R.A. Salii¹, I.P. Soshnikov^{1,2},
A.S. Schenin^{1,3}, A.M. Mintairov¹

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Alferov University,
194021 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Spontaneously ordered AlGaInP₂ layers with CuPt_B structure and ordering degree $\eta = 0.16-0.46$ were obtained by MOVPE epitaxy on GaAs substrates. Using the Kelvin probe microscopy method, the dependence of the layer surface potential on η was found. Comparative analysis of the behavior of CuPt_B-AlGaInP₂ and CuPt_B-GaInP₂ alloys under mechanical stress showed the presence of a martensitic transition and the associated change in the surface potential in both materials. The effect of Al on increasing the value of the built-in electric field in the stressed state of the crystal lattice and reducing the recovery time (relaxation) of the layer was found.