

Фазообразование под воздействием спинодального распада в эпитаксиальных твердых растворах гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$

© П.В. Середин[¶], Э.П. Домашевская, Вал.Е. Руднева, В.Е. Руднева, Н.Н. Гордиенко, А.В. Глотов, И.Н. Арсентьев^{*¶¶}, Д.А. Винокуров^{*}, А.Л. Станкевич^{*}, И.С. Тарасов^{*}

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

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

(Получена 22 января 2009 г. Принята к печати 4 февраля 2009 г.)

Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии изучено явление неустойчивости твердых растворов полупроводниковых эпитаксиальных гетероструктур $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$ в области составов $x \approx 0.50$. Показана возможность появления модулированных релаксационных структур на поверхности твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}P$, вследствие чего появляются сателлиты основных рентгеновских рефлексов, соответствующих однофазной структуре.

PACS: 64.75.-g, 81.30.-t

1. Введение

Развитие современного производства полупроводниковых приборов требует интегрирования большего количества различных элементов в одном электронном устройстве. Создание таких приборов требует управляемого осаждения и производства материалов различного типа: металлов, полупроводников и диэлектриков [1].

Работы по исследованию искусственно созданных полупроводниковых гетероструктур были инициированы идеями о создании периодической структуры из чередующихся тонких слоев [2], в том числе при изучении возможных проявлений резонансного тунелирования через двойные и более сложные потенциальные барьеры [3].

Если характерные размеры полупроводниковых наноструктур сделать меньшими, чем длина свободного пробега электронов, то при наличии почти идеальных гетерограниц вся электронная система перейдет в квантовый режим с пониженной размерностью.

Изготовление подобной кристаллической структуры из сверхтонких слоев является необычайно сложной задачей. Тем не менее непрерывный прогресс таких методов тонкопленочной технологии, как молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), осаждение металлоорганических соединений и гидридов (МОС-гидридная эпитаксия), сделал возможным создание гетероструктур на основе систем типа $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ и $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs$ с хорошо согласующимися постоянными решетки, имеющими требуемый профиль потенциалов и распределение примесей, контролируемые с точностью до постоянной решетки толщины слоев, и фактически бездефектные границы разделов [2].

Осаждаемые атомы в процессе эпитаксиального роста выстраиваются на выращиваемой поверхности, связываясь с исходными атомами на подложке. Атомное совершенство поверхности монокристаллической подложки определяет последующее аналогичное распределение атомов в плоскости растущего слоя, который фактически является прямым продолжением атомной структуры подложки.

Все же не всегда в ходе роста можно получить заданный технологически профиль структуры. Ряд явлений, происходящих вследствие неравновесных термодинамических процессов в реакторах, а также благодаря наличию полей деформации, возникающих из-за малейших рассогласований параметров решетки пленки и подложки, приводят к композиционному распаду растущей пленки, в том числе и спинодальному, образованию доменной структуры на поверхности твердого раствора [4–6].

Все эти условия также могут привести к случаям, когда вследствие процессов самоупорядочения в хорошо изученных системах возникают сверхструктурные фазы: химические соединения $AlGaAs_2$ -типа, обладающие уникальными свойствами, в противовес твердым растворам с гомоморфным пленке составом $Al_{0.50}Ga_{0.50}As$.

Изучение возможных неравновесных фазовых переходов, кинетики превращения представляет актуальную научную задачу и отвечает запросам практики по росту упорядоченных самоорганизованных наноструктур и доменов на основе сверхструктурных фаз упорядочения в условиях эпитаксиального роста.

Поэтому цель данной работы заключалась в изучении влияния условий роста на структурные и морфологические свойства эпитаксиальных твердых растворов в гетероструктурах $Ga_xIn_{1-x}P/GaAs(100)$.

[¶] E-mail: paul@phys.vsu.ru

^{¶¶} E-mail: Arsentyev@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Технологические условия получения гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$

Образец	Поток фосфина, мл/с	Температура роста T , °C
EM794	20	700
EM796	75	750
EM804	75	600
EM806	450	600
EM809	450	700

2. Объекты и методы исследования

В работе исследовались образцы, изготовленные в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Методом осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений и гидридов на монокристаллических подложках GaAs(100) АГЧО-типа с $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ были выращены эпитаксиальные слои твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ в области составов с $x \approx 0.50$. Технологические данные образцов приведены в табл. 1.

Согласование параметров в гетероструктурах определяли методом рентгеновской дифракции с использованием $\text{Cu}_{K\alpha_{1,2}}$ -излучения на дифрактометре ДРОН-4-07 в режиме пошагового сканирования.

Микрофотографии поверхности и сколов образцов были сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM JSM 6380 LV, при ускоряющем напряжении $\sim 30 \text{ кВ}$.

3. Результаты исследования и их анализ

3.1. Рентгеноструктурные исследования

Изучение композиционного состава и структурного качества исследуемых в работе образцов гетероструктур проводили по профилям дифракционных линий (600). На рис. 1, $a-f$ представлены профили рентгеновской дифракции образцов гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$.

Рассмотрим дифракцию от каждого из образцов подробно. На рис. 1, a приведен профиль рентгеновской дифракционной линии (600) от монокристаллической пластины GaAs(100), на которой был произведен рост исследуемых структур. На дифрактограмме присутствует один $K\alpha_{1,2}$ -дублет, причем интенсивность $K\alpha_1$ -компоненты которого больше интенсивности компоненты $K\alpha_2$ в 2 раза в точном соответствии с теорией. Точное разложение $K\alpha_{1,2}$ -дублета подложки на компоненты позволяет определять параметр решетки арсенида галлия независимо по $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -линиям и в дальнейшем производить расчеты параметров решеток твердых растворов при разложении профилей дифракции от гетероструктур на составляющие.

Как видно из рис. 1, $b-f$, профили рентгеновской дифракции эпитаксиальных гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$ представляют собой наложение $K\alpha_{1,2}$ -дублетов от различных фаз, присутствующих в изучаемой системе, причем, чем лучше согласованы параметры кристаллических решеток монокристаллической подложки GaAs(100) и эпитаксиальной пленки, тем точнее угловое положение $K\alpha_{1,2}$ -дублетов. Понятно, что такая ситуация привносит дополнительные трудности при определении точного положения того или иного дублета, поскольку приходится общую дифракционную картину разлагать на компоненты.

Разложение профилей на составляющие проводили с помощью программного комплекса „New profile 34“ и пакета SigmaPlot 10, позволяющего, 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). Для того чтобы выделить дифракцию от пленки, необходимо из общего профиля экспериментальной линии гетероструктуры вычесть дублет рентгеновской дифракционной линии (400) от подложки GaAs(100), учитывая, что в силу своей малой толщины ($\sim 1 \text{ мкм}$) эпитаксиальная пленка незначительно ослабляет брэгговское отражение от подложки, так как слой половинного ослабления рентгеновского излучения для нашей системы составляет $\sim 17 \text{ мкм}$ [4]. Использование для расчетов дальних дифракционных линий в нашем случае (600) позволяет повысить точность в определении межплоскостных расстояний не только за счет уменьшения систематических ошибок эксперимента, но и за счет снижения ошибок, появляющихся при компьютерном моделировании дифракционных дублетов.

Как видно из результатов разложения дифракционных профилей образцов EM794 и EM796, эти структуры являются наиболее согласованными по параметрам решетки. Причем если для образца EM794, по данным моделирования, наблюдается небольшое угловое расхождение в положении $K\alpha_{1,2}$ -дублетов твердого раствора и подложки, то в случае образца EM796 выбор технологических режимов роста позволил получить полностью самосогласованную по параметру решетки гетероструктуру.

Результаты разложения на компоненты для образца EM809 показывают наибольшее рассогласование параметров решетки — $K\alpha_{1,2}$ -дублеты пленки и подложки в этом образце оказываются наиболее разделенными. Состав твердого раствора (методика расчета составов будет описана далее) в этом образце $x = 0.53$ в наибольшей степени отличается от половинного состава. При этом из-за наибольшего рассогласования параметров эпитаксиальная пленка оказывается подвергнутой сильным механическим напряжениям, и $K\alpha_{1,2}$ -линии стано-

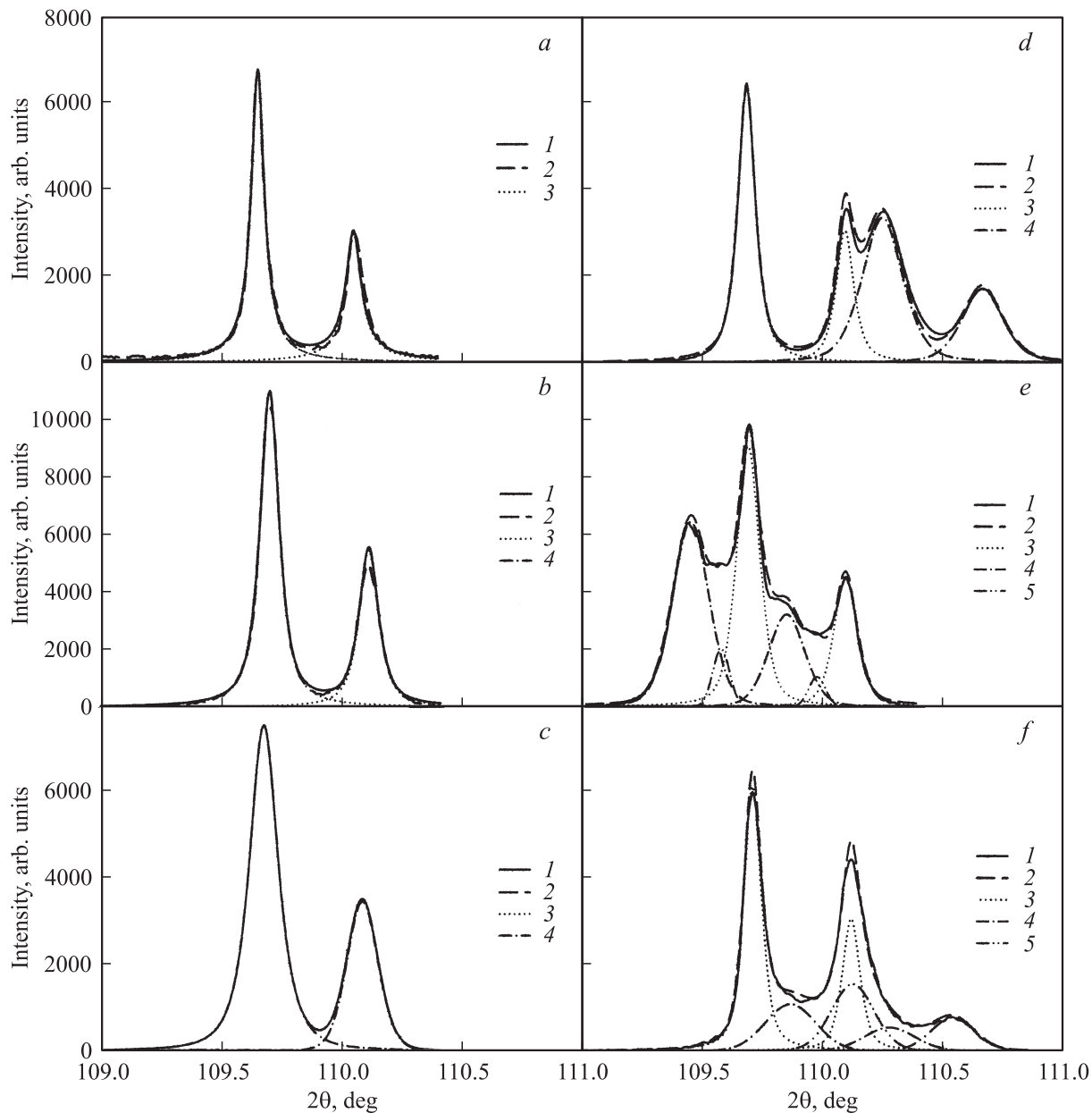


Рис. 1. Результаты разложения профилей рентгеновской дифракции (600) от гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$. Образцы: *a* — $\text{GaAs}(100)$, *b* — EM796, *c* — EM794, *d* — EM809, *e* — EM804, *f* — EM806. Линии дифракции на рисунках: 1 — эксперимент; 2 — аппроксимация; 3, 5 — $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$; 4 — подложка $\text{GaAs}(100)$.

вятся почти в 2 раза шире по сравнению с $K\alpha_{1,2}$ -линиями монокристаллической подложки $\text{GaAs}(100)$ (см. табл. 2).

Наиболее интересный случай представляют собой (600) профили дифракции для образцов EM804 и EM806. Результаты разложения показывают, что в образце EM804 эпитаксиальная пленка распадается на твердые растворы с двумя близкими составами: $x = 0.50$ и 0.51 , а в образце EM806 с составами $x = 0.52$ и 0.53 .

Таким образом, возможны оказываются два варианта роста твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ на подложках $\text{GaAs}(100)$. В первом случае (рис. 1, *b-d*) пленка

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ растет композиционно устойчивой, т.е. твердые растворы этих образцов не распадаются на компоненты, а профили рентгеновской дифракции от этих гетероструктур представляют собой два независимых дублета.

Во втором случае растущие твердые растворы $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ образцов EM804 и EM806 являются композиционно неустойчивыми и распадаются на компоненты. Причем состав компонентов твердого раствора варьируется около $x \approx 0.50$, таким образом, можно говорить о том, что тонкая пленка имеет модуляцию своего состава в направлении роста.

Таблица 2. Результаты рентгенодифракционного анализа гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$

Образец	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	$a_{\text{эксп.}}$	x	$a^v, \text{\AA}$
EM794	0.9420	5.6520	0.51(7)	5.6529
EM796	0.9422	5.6532	0.51(3)	5.6532
EM804	0.9434	5.6604	0.50(6)	5.6568
	0.9427	5.6562	0.51(1)	5.6547
EM806	0.9395	5.6370	0.53(4)	5.6451
	0.9410	5.6460	0.52(3)	5.6496
EM809	0.9395	5.6373	0.53(4)	5.6452

Для определения постоянной решетки твердых растворов \mathbf{a}^v с учетом упругих напряжений в гетероэпитаксиальном слое методами рентгеновской дифракции измеряют перпендикулярную и параллельную ее составляющие \mathbf{a}^\perp и \mathbf{a}^\parallel . И в соответствии с теорией упругости эта постоянная может быть рассчитана как в [7]:

$$\alpha^v = \alpha^\perp \frac{1 - \nu}{1 + \nu} + \alpha^\parallel \frac{2\nu}{1 + \nu}, \quad (1)$$

где ν — коэффициенты Пуассона для эпитаксиальных слоев.

В работе [7] были получены выражения для параметра решетки эпитаксиальных слоев AlAs и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Можем записать аналогично для наших соединений:

$$\alpha_{\text{GaP}}^v = \alpha_{\text{GaP}}^\perp \frac{1 - \nu_{\text{GaP}}}{1 + \nu_{\text{GaP}}} + \alpha_{\text{GaAs}}^v \frac{2\nu_{\text{GaP}}}{1 + \nu_{\text{GaP}}}, \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}^v = \alpha_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}^\perp \frac{1 - \nu_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}}{1 + \nu_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}} + \alpha_{\text{GaAs}}^v \frac{2\nu_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}}{1 + \nu_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}}, \quad (3)$$

где $\nu_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = x\nu_{\text{GaP}} + (1-x)\nu_{\text{InP}}$, и соотношение (3) может быть записано как

$$\alpha_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}^v = \alpha_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}}^\perp \frac{1 - (x\nu_{\text{GaP}} + (1-x)\nu_{\text{InP}})}{1 + (x\nu_{\text{GaP}} + (1-x)\nu_{\text{InP}})} + \alpha_{\text{GaAs}}^v \frac{2(x\nu_{\text{Ga}} + (1-x)\nu_{\text{InP}})}{1 + (x\nu_{\text{GaP}} + (1-x)\nu_{\text{InP}})}. \quad (4)$$

В нашей работе для вычисления постоянной решетки твердых растворов коэффициенты Пуассона были взяты из литературных данных: $\nu_{\text{GaP}} = 0.30617$ и $\nu_{\text{InP}} = 0.35687$ [8]. 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 находили из совместного решения уравнений (2)–(4) и закона Вегарда для системы $\text{GaP} - \text{InP}$, который имеет следующий вид:

$$\alpha_{\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}} = 5.8687 - 0.4182 \cdot x. \quad (5)$$

В табл. 2 приведены составы и параметры кристаллических решеток твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.

3.2. Морфологические исследования поверхности гетероструктур

На рис. 2 приведены результаты исследования поверхности двух эпитаксиальных гетероструктур, в одной из которых, по данным рентгеновской дифракции, наблюдается распад твердого раствора. Как видно из полученных данных, образец EM796 имеет довольно гладкую поверхность, нарушаемую в некоторых местах микродефектами в виде углублений (рис. 2, *a*).

В то же время исследование морфологии образца EM806 (рис. 2, *b*) показало, что на его поверхности наблюдается рельеф в виде статистического распределения неоднородностей — „микродоменов“, которые имеют размер около 10–12 мкм и ориентированы вдоль одного направления. Наблюдаемые микродомены могут быть представлены в виде прямоугольных параллелепипедов размерами $a \times b \times c$, где a — длина параллелепипеда, b — ширина, c — высота. Из эксперимента найдено, что эти величины находятся между собой в следующем соотношении: $b = a/3$ и $c = a/2$ (рис. 2, *b*).

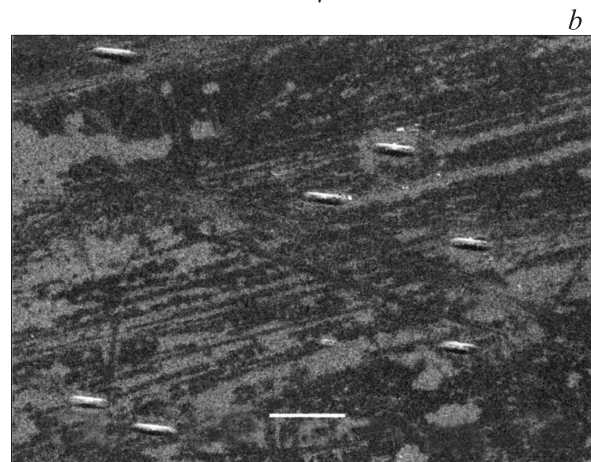
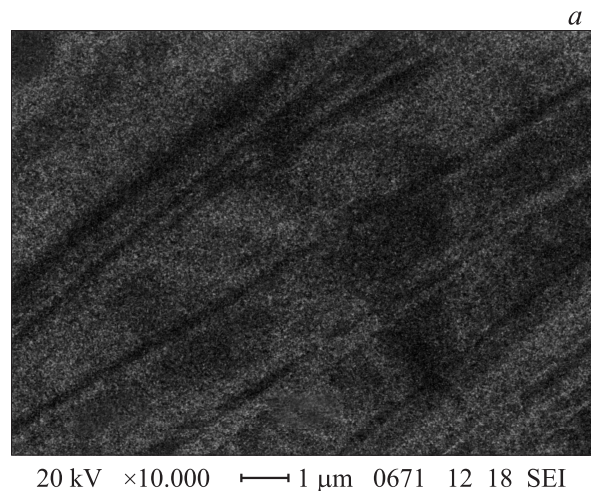


Рис. 2. Изображения участков поверхности образцов гетероструктур $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа: EM796 (*a*) и EM806 (*b*).

4. Обсуждение полученных результатов и выводы

Проблема неустойчивости твердых растворов полупроводниковых соединений, особенно в области составов $x \approx 0.50$, является одной из наиболее острых в физике тонких пленок. Рост эпитаксиальных структур, в частности многослойных, с хорошо согласованными параметрами решеток зачастую приводит к тому, что за счет малого рассогласования параметров решеток, а также особенностей механизмов роста могут возникать достаточно большие внутренние напряжения. Так, в случае гетероструктуры $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$ разница между параметрами решеток твердого раствора и монокристаллической подложки для концентраций $x = 0.50$ составляет 0.00635 \AA , однако, как видно из полученных экспериментальных данных, этой разницы вполне достаточно для возникновения в процессе роста неустойчивости твердых растворов и возникновения модуляции их состава.

Теоретически возможны два различных типа механизма неустойчивости: термодинамический и кинетический. При термодинамическом типе твердый раствор неустойчив относительно спонтанного разделения на фазы, а упругая энергия возникает вследствие требования когерентного (бездислокационного) сопряжения разделяющихся фаз, а при кинетической неустойчивости упругие напряжения способствуют возникновению и последующему усилению пространственной модуляции состава. Этим кинетическая неустойчивость принципиально отличается от термодинамической неустойчивости, при которой упругие напряжения могут только стабилизировать твердый раствор.

При эпитаксиальном росте в условиях спинодального распада первоначальное разделение фаз происходит в нескольких первых монослоях растущего твердого раствора. При последующей послойной эпитаксии новые слои твердого раствора вырастают на кристалле, в котором уже имеется модуляция состава. При этом пространственное распределение состава оказывается замороженным везде, кроме тонкой приповерхностной области (порядка нескольких монослоев). Имеющаяся в этой области диффузия стремится привести свободную энергию к условному минимуму, соответствующему замороженному составу в глубине уже выращенного эпитаксиального слоя. Таким образом, при перестройке надмолекулярных структур начинают проявляться фундаментальные свойства больших коллективов частиц. Это свидетельствует о фазовых переходах критического типа, которые характеризуются сильной пространственно-временной коррелированностью частиц, высоким уровнем флуктуации. При таком поведении системы можно говорить о близости ее к границе термодинамической устойчивости — спинодали, которая ограничивает область неустойчивых (лабильных) однородных состояний. В критической точке спинодаль соприкасается с линией

равновесия сосуществующих фаз. При быстром протекании фазовых переходов в условиях эпитаксиального роста одна или обе из сосуществующих фаз находятся вне области вполне устойчивых состояний, поэтому в начальной стадии фазового превращения, когда систему предварительно удается перевести в лабильное состояние, ее релаксация сопровождается усилением случайных неоднородностей концентрации частиц. Оказывается возможным появление модулированных релаксационных структур.

Таким образом, как видно из полученных экспериментальных данных (рис. 1, 2 и табл. 2), происходит распад эпитаксиального твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ с образованием периодического распределения выделяющихся фаз (модулированной структуры) при распаде твердого раствора на две фазы, которые отличаются только концентрацией и параметром решетки, вследствие чего появляются сателлиты основных рентгеновских рефлексов, соответствующих однофазной структуре. Существование этих сателлитов можно объяснить, если предположить, что параметр решетки, сам по себе являющийся усредненной величиной (и концентрация атомов в металлической подрешетке), периодически изменяется в направлениях кристаллографических осей.

Список литературы

- [1] Х. Кейси, М. Паниш. *Лазеры на гетероструктурах* (М., Мир, 1981) т. 1.
- [2] Л.В. Келдыш. ФТТ, **4**, 2265 (1962).
- [3] Д. Бом. *Квантовая теория* (М., Наука, 1965).
- [4] Э.П. Домашевская, Н.Н. Гордиенко, Н.А. Румянцова, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Л.А. Битюцкая, И.Н. Арсентьев, Л.С. Вавилова, И.С. Тарасов. ФТП, **42**, 9 (2008).
- [5] Э.П. Домашевская, П.В. Середин, Э.А. Долгополова, И.Е. Занин, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов. ФТП, **39** (3), 354 (2005).
- [6] E.P. Domashevskaya, P.V. Seredin, A.N. Lukin, L.A. Bityutskaya, M.V. Grechkina, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, I.S. Tarasov. Surf. Interf. Analysis, **8** (1. 4), 828 (2006).
- [7] D. Zhou, B.F. Usher. J. Phys. D: Appl. Phys., **34**, 1461 (2001).
- [8] Yu.A. Goldberg. Handbook Series on Semiconductor Parameters, eds M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur (World Scientific, London, 1999) v. 2, p. 1.

Редактор Л.В. Беляков

Phase formation as a result of spinodal decomposition in epitaxial solid solutions of heterostructures $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$

P.V. Seredin, E.P. Domashevskaya, Val.E. Rudneva, V.E. Rudneva, N.N. Gordienko, A.V. Glotov, I.N. Arsentyev, D.A. Vinokurov*, A.L. Stankevich*, I.S. Tarasov**

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract By XRD and SEM was investigated effect of spinodal decomposition in epitaxial solid solutions of heterostructures $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}/\text{GaAs}(100)$ in area $x \approx 0.50$. Shown that on surface solid solution $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ can be arise modulate relaxation structures, hereupon were appearing satellites of basic XRD pattern.