КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 4, с. 646–651

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 548.52

МОРФОЛОГИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ В GaInP/GaAs(001) ПО ДАННЫМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. А. В. Мясоедов[1,*], Н. А. Берт[1], Н. А. Калюжный[1], А. М. Минтаиров[1]

[1]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: amyasoedov88@gmail.com

Поступила в редакцию 04.08.2023 г.
После доработки 29.09.2023 г.
Принята к публикации 29.09.2023 г.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура эпитаксиальных пленок твердого раствора GaInP, в которых происходит упорядочение. Пленки выращены методом металлоорганической газофазной эпитаксии на подложках GaAs(001) вблизи точки половинного состава. В процессе исследования проанализированы темнопольные изображения, полученные с использованием сверхструктурных отражений, для поперечного и планарного сечений пленок. Определена морфология и взаимное пространственное расположение упорядоченных доменов. Обнаружено явление спонтанной самоорганизации областей с вариантами упорядочения CuPt–B$^+$ и CuPt–B$^-$ вблизи поверхности, в то время как в объеме пленки домены располагаются однородно и взаимно перекрывают друг друга. Эффект пространственного разделения доменов связывают с релаксацией напряжений несоответствия в растущем эпитаксиальном слое, приводящей к изменению рельефа поверхности.

DOI: 10.31857/S0023476124040108, **EDN:** XCRPCS

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые твердые растворы на основе соединений $A^{III}B^{V}$ с кристаллической структурой типа цинковой обманки наряду с одноэлементными полупроводниками IV группы являются одним из основных материалов полупроводниковой электроники [1]. Они широко применяются при создании приборных структур в силовой и высокочастотной электронике, в оптоэлектронике и солнечной энергетике. Для тройных твердых растворов при выращивании вблизи точки половинного состава характерно возникновение различного рода “спонтанного” атомного упорядочения [2, 3]. Такое упорядочение понижает симметрию кристаллической решетки, что кардинально сказывается на фундаментальных свойствах материала.

Отдельного внимания заслуживают твердые растворы $Ga_{0.5}In_{0.5}P$, выращиваемые методом эпитаксии на подложке GaAs(001), существование атомного упорядочения в которых было теоретически предсказано еще в 1985 г. [4]. Впервые с помощью просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) оно было продемонстрировано в цикле работ [5, 6] в период с 1987 по 1988 гг. Упорядочение в GaInP уменьшает ширину запрещенной зоны и расщепляет подзоны легких и тяжелых дырок, что приводит к сложному поведению электронных и оптических свойств [7–10]. В последнее время интерес к эффектам упорядочения в GaInP возрастает как в связи с активным применением этого материала в солнечной энергетике [11–13], так и в связи с эффектами слабого квантового ограничения и квантового режима Холла, возникающими в квантовых точках InP в матрице InGaP [14, 15].

Структура атомного упорядочения в GaInP детально изучена и заключается в последовательном чередовании Ga- и In-обогащенных атомных плоскостей $\{111\}_B$. Такое упорядочение плоскостей $(\bar{1}11)_B$ и $(1\bar{1}1)_B$ принято обозначать как CuPt–B$^+$ и CuPt–B$^-$ [6, 16, 17]. Схематические изображения обоих вариантов приведены на рис. 1.

Известно, что в объеме эпитаксиальной пленки упорядочение существует в виде ограниченных областей (доменов), которые разделяются областями с неупорядоченной фазой и антифазными границами. При использовании подложек GaAs(001), близких к сингулярным, в эпитаксиальном слое GaInP одновременно возникают оба варианта упорядочения [6, 18, 14]. Модели, описывающие возникновение упорядочения, приведенные в [17–19], связывают упорядочение с перестройкой поверхности и движением поверхностных ступеней при

послойном эпитаксиальном росте. В результате упорядоченные домены представляют собой наклонные протяженные области.

Цель данного исследования – выяснить морфологию и взаимное расположение упорядоченных доменов в эпитаксиальной пленке $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ на подложке GaAs(001).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Твердые растворы GaInP выращены методом металлоорганической газофазной эпитаксии на сингулярных подложках GaAs(001) ± 0.5°. Источниками атомов III группы служили триметилгаллий и триметилиндий, источниками атомов V группы был фосфин. На подложку при температуре 715°C был осажден буферный слой GaAs толщиной ~100 нм. Эпитаксиальный рост пленки $Ga_xIn_{1-x}P$ толщиной ~500 нм осуществлялся поверх буферного слоя GaAs при той же температуре 715°C. Для сопряжения постоянной решетки с подложкой GaAs номинальный состав пленки задавали исходя из закона Вегарда:

$$a_{\mathrm{GaInP}} = xa_{\mathrm{GaP}} + (1 - x)a_{\mathrm{InP}} = a_{\mathrm{GaAs}}, \qquad (1)$$

что для комнатной температуры приводит к значению $x = 0.52$.

Для исследования поперечного и планарного сечений образцы для ПЭМ готовили по классической методике, включающей в себя механическое утонение, полировку и ионное распыление ионами Ar^+. При подготовке поперечных сечений выколотые блоки образца склеивали взаимно перпендикулярно друг другу, что позволяло получить оба сечения – (110) и ($1\bar{1}0$) на одном образце. При исследовании типа упорядочения CuPt–B интерес представляет сечение (110). ПЭМ-исследование проведено с использованием микроскопа Philips EM420.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2а и 2б приведены темнопольные ПЭМ-изображения для двух сверхструктурных отражений пленки $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ толщиной ~500 нм. Такие изображения типичны для твердых растворов $Ga_{0.52}In_{0.48}P$, в которых происходит упорядочение, при наблюдении вблизи оси зоны [$\bar{1}\bar{1}0$]. На рис. 2в приведена картина дифракции электронов, отвечающая данной области. Здесь отражение $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ соответствует модуляции состава InP–GaP вдоль направления [$1\bar{1}1$], а отражение $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ – вдоль [$\bar{1}11$]. Из ПЭМ-изображений (рис. 2) видно, что вблизи границы раздела и в объеме пленки упорядоченные домены образуют наклонные узкие полосы. Наклон таких полос относительно плоскости (001) соответствует углу ~11.4°, что близко к положению плоскости ($\bar{1}17$). При детальном анализе

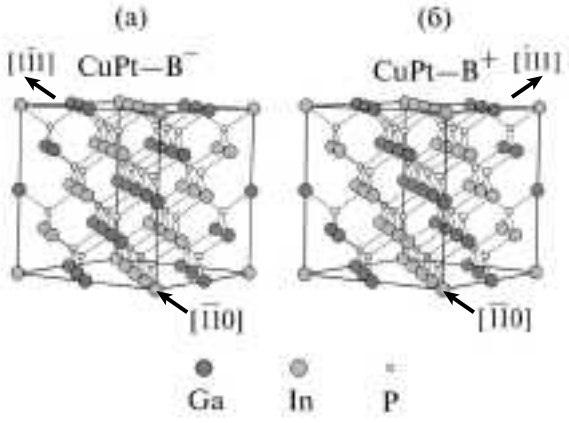

Рис. 1. Схематическое изображение упорядочения: а – CuPt–B$^-$, б – CuPt–B$^+$. Изображения получены с помощью программного пакета VESTA.

можно заметить, что наклон доменов возникает за счет сдвига плоских упорядоченных участков вправо в варианте CuPt–B$^-$ и влево в CuPt–B$^+$ относительно направления роста. Таким образом домены формируют структуру, напоминающую лестницу: где-то с плавным переходом между ступенями, где-то с резким. Пунктирной линией на электронограмме обозначено примерное направление, в котором вытянуты сверхструктурные рефлексы. Оно также характеризует данный наклон.

Из рис. 2 видно, что в объеме пленки присутствуют и перекрываются друг другом домены с обоими вариантами упорядочения. Ситуация меняется для верхней области пленки (последние 200 нм). Домены уширяются, а их наклон увеличивается примерно до 15.8°, что близко к положению плоскости ($\bar{1}15$). Области с разными вариантами упорядочения перестают перекрываться друг другом на темнопольных ПЭМ-изображениях (стрелки на рис. 2а и 2б). В верхней части эпитаксиального слоя возникает пространственное чередование областей, образованных доменами с различными вариантами упорядочения. Период такого чередования оценивается в несколько сотен нанометров.

Для выяснения деформационного состояния эпитаксиальной пленки образец в поперечном сечении (110) был наклонен в направлении к оси [110], в результате проекция плоской границы раздела отображается в виде узкой полосы между слоями GaInP и GaAs. Изображение проекции границы раздела $Ga_{0.52}In_{0.48}P$–GaAs приведено на рис. 3. На границе раздела наблюдаются дислокации несоответствия, ориентированные преимущественно вдоль направления [110], т.е. имеет место по крайней мере частичная релаксация напряжений несоответствия. Оценка среднего расстояния между дислокациями дает величину 0.4 мкм.

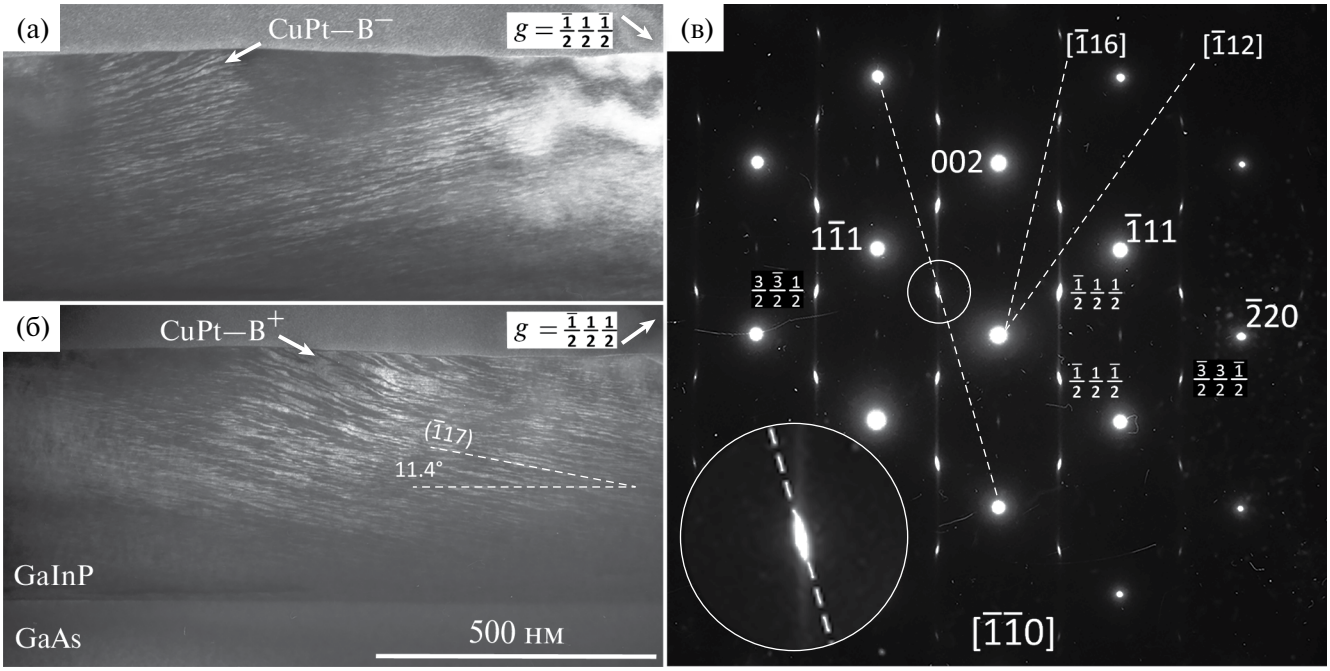

Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения одной и той же области для отражений: а – $g = \bar{\frac{1}{2}}\frac{1}{2}\bar{\frac{1}{2}}$, б – $g = \bar{\frac{1}{2}}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Стрелками отмечены области, для которых характерен только один вариант упорядочения. Картина электронной микродифракции, соответствующая данной области (в).

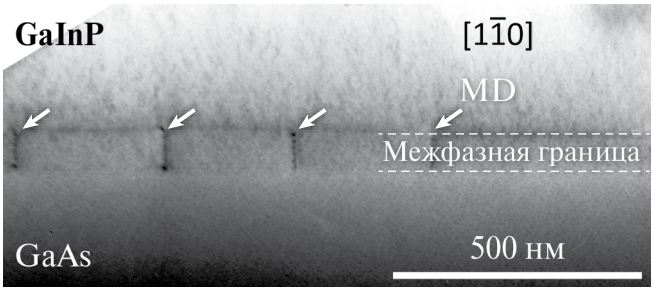

Рис. 3. ПЭМ-изображение проекции границы раздела пленки GaInP с подложкой. Для получения изображения образец был сильно наклонен. MD – линии дислокаций несоответствия, ориентированные вдоль направления [110].

Для более детального исследования приповерхностной области пленки, в которой наблюдается локализация областей с двумя вариантами упорядочения, не перекрывающихся друг другом, необходимо было получить изображения структуры в другой геометрии. В обратном пространстве структуре, в которой происходит упорядочение, соответствуют основной набор узлов решетки цинковой обманки и два набора узлов, обусловленных упорядочением. Так, направление [1̄1̄0] является общим для плоскостей $(\bar{1}11)_B$ и $(1\bar{1}1)_B$, поэтому на электронограмме (рис. 2в) наблюдаются оба набора сверхструктурных отражений (узлов). Если ориентировать образец осью зоны, например [1̄01] (другое направление, принадлежащее плоскости $(1\bar{1}1)_B$, но не принадлежащее плоскости $(\bar{1}11)_A$), то будет наблюдаться только один набор сверхструктурных отражений для варианта упорядочения CuPt–B⁻.

В данном случае представляло интерес получить изображения для сверхструктурных отражений планарного сечения пленки вблизи поверхности. Традиционная методика пробоподготовки образцов для ПЭМ позволяет приготовить планарное сечение непосредственно у самой поверхности пленки. Однако для оси зоны [001] сверхструктурные отражения будут отсутствовать, что не позволит визуализировать области с упорядочением. Для рассматриваемой задачи могут быть выбраны оси зон [1̄12] и [1̄16]. Эти направления находятся в плоскости (1̄1̄0), т.е. в плоскости, совпадающей с поперечным сечением на рис. 2. Направление [1̄16] составляет угол 13.3° с направлением роста [001], в то время как направление [1̄12] – 35.3°. Поэтому ось зоны [1̄16] в этой ситуации предпочтительна.

Ранее возможность применения сверхструктурного отражения $\frac{3}{2}\bar{\frac{3}{2}}\frac{1}{2}$ для анализа упорядочения в GaInP в сечении (001) была продемонстрирована в [20]. В работе исследовали пленки, полученные на разориентированных подложках, что являлось ограничением, но позволило установить то, что

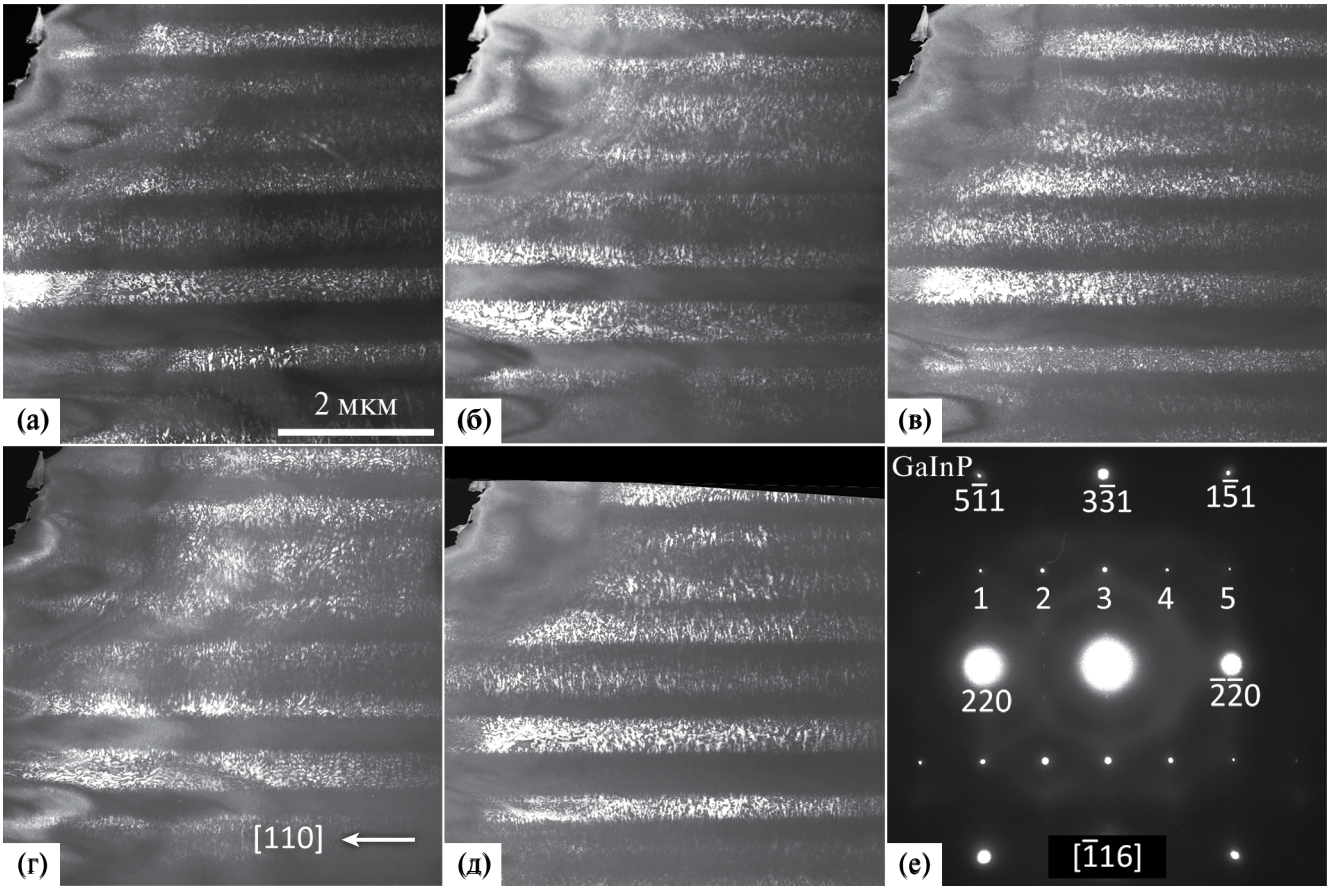

Рис. 4. Темнопольные ПЭМ-изображения для сверхструктурных отражений $\frac{7}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (а), $\frac{5}{2}\frac{\bar{1}}{2}\frac{1}{2}$ (б), $\frac{3}{2}\frac{\bar{3}}{2}\frac{1}{2}$ (в), $\frac{1}{2}\frac{\bar{5}}{2}\frac{1}{2}$ (г), $\frac{\bar{1}}{2}\frac{\bar{7}}{2}\frac{1}{2}$ (д) для упорядочения CuPt–B$^+$ (а, в, д) и CuPt–B$^-$ (б, г). Соответствующая картина электронной дифракции для оси зоны $[\bar{1}16]$ (е).

упорядоченные домены одного из вариантов вытянуты вдоль направления [110].

На рис. 4а–4д приведены темнопольные ПЭМ-изображения для отражений $\frac{7}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (а), $\frac{3}{2}\frac{\bar{3}}{2}\frac{1}{2}$ (в), $\frac{\bar{1}}{2}\frac{\bar{7}}{2}\frac{1}{2}$ (д) для варианта с упорядочением CuPt–B$^+$ и $\frac{5}{2}\frac{\bar{1}}{2}\frac{1}{2}$ (б) и $\frac{1}{2}\frac{\bar{5}}{2}\frac{1}{2}$ (г) для варианта с упорядочением CuPt–B$^-$. Соответствующая картина электронной дифракции для оси зоны $[\bar{1}16]$ представлена на рис. 4е.

Из темнопольных изображений на рис. 4 видно, что вблизи поверхности наблюдаются полосы, направленные вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}0]$. Они соответствуют доменам с вариантами упорядочения CuPt–B$^-$ и CuPt–B$^+$. Период чередования таких полос с учетом того, что образец наклонен и наблюдается их проекция, составляет до 1 мкм. Полосы распространяются более чем на 10 мкм (доступная область для наблюдения) и образуют плоские границы между собой. Отдельных областей, где упорядочение отсутствовало бы, обнаружено не было.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют предположить, что пространственное разделение доменов с противоположными вариантами упорядочения обусловлено релаксацией напряжений несоответствия, происходящей путем генерации дислокаций при достижении растущей пленкой критической толщины h_c. Известно, что значения h_c, рассчитанные по теории Метьюза–Блейксли [21], существенно ниже экспериментальных, поэтому зачастую используется аппроксимационная формула

$$h_c \approx \frac{b_{\text{misfit}}}{2f}, \qquad (2)$$

где b_{misfit} – проекция краевой компоненты вектора Бюргерса на границу раздела, f – несоответствие параметров решеток пленка–подложка $\Delta a/a$. Его можно оценить по расстоянию между дислокациями несоответствия D [22]. При условии полной релаксации упругих напряжений

$$f \approx \frac{b_{\text{misfit}}}{D}. \quad (3)$$

Тогда $h_c \approx D$. Подставляя экспериментально измеренное значение D, получим оценочную критическую толщину 400 нм, т.е. меньше толщины исследуемой эпитаксиальной пленки.

Релаксация напряжений несоответствия посредством генерации с поверхности дислокационных полупетель и их скольжения к границе раздела приводит к изменению рельефа поверхности растущего эпитаксиального слоя с образованием "хребтов" и "долин" [23, 24]. Возникновение такой морфологии приводит, например, к пространственно-регулярному росту массива квантовых точек InAs на эпитаксиальном слое InGaAs, выращенном на подложке GaAs [25]. Поскольку атомное упорядочение связано с состоянием поверхности, изменение ее рельефа может сказываться на пространственном расположении доменов с упорядоченными в разных вариантах атомами. Период чередования таких доменов, как указано выше, составляет до 1 мкм, что вполне соответствует оценочному среднему расстоянию 0.4 мкм между дислокациями несоответствия в исследуемом образце. Отметим, что на начальной стадии релаксации напряжений несоответствия преобладают α-дислокации вследствие их большей мобильности, и возникающее нарушение рельефа поверхности существенно однонаправленное, что соответствует наблюдаемому чередованию полос с вариантами упорядочения CuPt–B^- и CuPt–B^+ на ПЭМ-изображениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ПЭМ исследовано структурное состояние пленок твердого раствора $Ga_{0.52}In_{0.48}P$ с упорядочением типа CuPt, выращенных методом металлоорганической газофазной эпитаксии на сингулярных подложках GaAs(100). Обнаружено, что в приповерхностной области эпитаксиального слоя возникает пространственное чередование доменов с противоположными вариантами упорядочения, однородно распределенных в объеме слоя. На ПЭМ-изображениях пленки в планарном сечении (001) упорядоченные домены представляют собой чередующиеся полосы шириной ~0.4 мкм, расположенные вдоль направления $[\bar{1}10]$. На основе ПЭМ-изображений поперечного сечения установлено, что образованию такой конфигурации предшествует уширение и изменение наклона упорядоченных доменов. Предположительно, наблюдаемое пространственное разделение упорядоченных доменов связано с релаксацией напряжений несоответствия в растущем эпитаксиальном слое, приводящей к изменению рельефа поверхности. Насколько известно, ранее это явление не было описано в литературе и продемонстрировано посредством ПЭМ-изображений планарного сечения. Полученные результаты дополняют имеющиеся представления о пространственной конфигурации упорядоченных доменов типа CuPt в эпитаксиальных слоях полупроводниковых твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}P$.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adachi S.* Physical Properties of III–V Semiconductor Compounds. NY.: John Wiley & Sons, 1992. 13 p. https://doi.org/10.1002/352760281X
2. *Suzuki T.* Basic Aspects of Atomic Ordering in III–V Semiconductor Alloys. NY.: Springer, 2002. 2 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0631-7_1
3. *Zunger A., Wood D.M.* // J. Cryst. Growth. 1989. V. 98. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90180-2
4. *Srivastava G.P., Martins J.L., Zunger A.* // Phys. Rev. B1985. V. 31. № 4. P. 2561. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.2561
5. *Gomyo A., Suzuki T., Kobayashi K. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. № 11. P. 673. https://doi.org/10.1063/1.98062
6. *Gomyo A., Suzuki T., Iijima S.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. № 25. P. 2645. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.2645
7. *Wei S.H., Laks D.B., Zunger A.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. № 16. P. 1937. https://doi.org/10.1063/1.109496
8. *Kurtz S.R.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 6. P. 4130. https://doi.org/10.1063/1.354437
9. *Froyen S., Zunger A., Mascarenhas A.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. № 20. P. 2852. https://doi.org/10.1063/1.116346
10. *Wei S.-H., Zhang S., Zunger A.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. № S1. P. 237. https://doi.org/10.7567/jjaps.39s1.237
11. *Ponce F.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1173. № 1. P. 012001. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1173/1/012001
12. *Su P.Y., Liu H., Kawabata R.M.S. et al.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. № 5. P. 1. https://doi.org/10.1063/1.5063941
13. *Martín G., Coll C., López-Conesa L. et al.* // ACS Appl. Electron. Mater. 2022. V. 4. № 7. P. 3478. https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00415

14. *Mintairov A.M., Kapaldo J., Merz J.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 11. P. 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115442
15. *Mintairov A.M., Lebedev D.V., Bert N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. № 20. https://doi.org/10.1063/1.5126527
16. *Ahrenkiel S.P., Jones K.M., Matson R.J. et al.* // MRS Proc. 1999. V. 583. P. 243. https://doi.org/10.1557/PROC-583-243
17. *Zhang S.B., Froyen S., Zunger A.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 3141. https://doi.org/10.1063/1.114860
18. *Baxter C.S., Stobbs W.M., Wilkie J.H.* // J. Cryst. Growth 1991. V. 112. № 2–3. P. 373. https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90313-T
19. *Bellon P., Chevalier J.P., Augarde E. et al.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 6. P. 2388. https://doi.org/10.1063/1.344245
20. *Nasi L., Salviati G., Mazzer M., Zanotti-Fregonara C.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 68. P. 3263. https://doi.org/10.1063/1.116568
21. *Matthews J.W., Blakeslee A.E.* // J. Cryst. Growth 1974. V. 27. P. 118. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(74)80055-2
22. *Gutekunst G., Mayer J., Rühle M.* // Philos. Mag. A. 1997. V. 75. № 5. P. 1329. https://doi.org/10.1080/01418619708209859
23. *Romanov A.E.* // Int. J. Mater. Res. 2005. V. 96. № 5. P. 455. https://doi.org/doi.org/10.3139/ijmr-2005-0083
24. *Yastrubchak O., Wosinski T., Figielski T., Lusakowska E.* // Physica E. 2003. V. 17. № 1–4. P. 561. https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00871-8
25. *Zhang C.L., Xu B., Wang Z.G. et al.* // Physica E. 2005. V. 25. № 4. P. 592. https://doi.org/10.1016/j.physe.2004.09.008

MORPHOLOGY AND SPATIAL DISTRIBUTION OF ORDERED DOMAINS IN GaInP/GaAs(001) ACCORDING TO TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

A. V. Myasoedov*, N. A. Bert, N. A. Kalyuzhnyy, A. M. Mintairov

Ioffe Institute RAS, 194021 St. Petersburg, Russia

**e-mail: amyasoedov88@gmail.com*

Abstract. The structure of epitaxial films of the GaInP solid solution, in which ordering occurs, was studied using transmission electron microscopy. The films were grown by metalorganic vapor phase epitaxy on GaAs (001) substrates near the half-composition point. During the study, dark-field images obtained using superstructure reflections for cross-sectional and plan-view specimens of films were analyzed. The morphology and relative spatial arrangement of ordered domains have been determined. The phenomenon of spontaneous self-organization of regions with CuPt–B^+ and CuPt–B^- ordering near the surface was discovered, while in the bulk of the film the domains are uniformly located and mutually overlap each other. The effect of spatial separation of domains is associated with the lattice relaxation, leading to a change in the surface topology.