

## ВЛИЯНИЕ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ТВЕРДОФАЗНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ InSb — InAs

© 2010 Т. П. Сушкова, Г. В. Семенова

*Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию: 23.08.2010 г.

**Аннотация.** На основании расчета температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса установлено, что в системе InSb — InAs при 300 К растворимость не превышает 5—7 мол.% с обеих сторон. В случае эпитаксиальных пленок под влиянием упругих напряжений, возникающих из-за несоответствия периодов решетки пленки и подложки, пределы растворимости изменяются. Стабилизирующее влияние оказывают только те подложки, период решетки которых лежит в интервале 0,610—0,644 нм. На подложке, изопериодной эквимольному составу, возможно получение гомогенных твердых растворов  $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$  во всем интервале концентраций при толщине пленок 10 нм.

**Ключевые слова:** твердофазная растворимость; область распада твердого раствора; эпитаксиальные пленки; упругие напряжения.

### ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные твердые растворы на основе соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  являются важнейшими материалами современной оптоэлектроники. Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что в некоторых интервалах температур и составов однородные твердые растворы в этих системах оказываются неустойчивыми и могут подвергаться распаду, что приводит в конечном итоге к деградации материала и потере эксплуатационных характеристик. В последнее время интерес к проблеме устойчивости твердых растворов на основе соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  усилился в связи с возможностью получения в результате спинодального распада наноразмерных периодических структур с чередующимся составом [1].

Твердые растворы на основе соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  получают, в основном, эпитаксиальными методами. При когерентном сопряжении эпитаксиального слоя и подложки из-за дилатационного несоответствия возникают упругие напряжения, которые изменяют свободную энергию твердого раствора и приводят к изменению пределов растворимости компонентов [2].

Цель настоящей работы заключалась в анализе влияния упругих напряжений со стороны подложки на твердофазную растворимость в системе InSb — InAs.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Твердые растворы на основе бинарных соединений типа  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  характеризуются положительным отклонением от идеальности [3]. Локальные искажения кристаллической решетки твердого раствора, возникающие из-за различия атомных размеров составляющих компонентов, являются основной причиной эндотермического вклада в энтальпию смешения и положительного отклонения от идеального поведения системы. В таких системах при температурах ниже некоторого критического значения  $T_c$  следует ожидать появления областей несмешиваемости в определенном диапазоне составов.

При выращивании эпитаксиальной пленки твердого раствора на неизопериодной подложке из-за различия периодов решетки сопрягаемых материалов в системе возникают упругие напряжения. В данной работе предполагается, что подложка толстая и жесткая, следовательно, деформации и напряжения аккумулируются в пленке. Соответствующая этим напряжениям упругая энергия  $G^u$  добавляется к химической свободной энергии Гиббса  $G^s$  ненапряженной фазы. Метастабильное состояние упруго-напряженной системы описывается так называемой когерентной фазовой диаграммой (в настоящей работе рассматривается только субсолидусная область диаграммы). Таким

образом, свободная энергия эпитаксиальной пленки  $G^{tot}$  складывается из двух величин:

$$G^{tot} = G^s + G^{st}. \quad (1)$$

Величина  $G^s$  рассчитывалась в соответствии с «физической концепцией» твердых растворов [4] (методика расчета подробно описана в работах [4, 5]). В рамках этой модели неупорядоченный твердый раствор, образованный изоморфными компонентами, рассматривается как аддитивная система, состоящая из следующих невзаимодействующих подсистем: атомных полиэдров среднего размера при  $T=0$  К, образующих решетку идеального по периодичности кристалла; статистических смещений центров «реальных» атомных полиэдров относительно центров атомных полиэдров среднего размера; фононов и термически возбужденных электронов.

Данный подход, в отличие от широко используемой модели регулярных растворов, позволяет избежать использования параметра взаимодействия в твердой фазе, по величине которого в литературе имеется большой разброс данных. Все необходимые для расчета параметры (табл. 1) — период решетки, модуль Юнга, температура Дебая, коэффициент термического расширения и др. — определены достаточно надежно. Кроме того, выбранная методика позволяет учитывать избыточную энтропию смешения.

Концентрационную зависимость модуля Юнга, коэффициента линейного расширения, константы Грюнайзена и температуры Дебая для твердых растворов считали аддитивной.

Координаты области несмешиваемости (химическую бинодаль) определяли по минимумам на  $G^s$ -х кривых при различных температурах.

При расчете  $G^{st}$  предполагается, что упругая энергия пленки, растущей в направлении толщины, накапливается и достигает значения  $\Delta$  при критической толщине  $h_c$ , соответствующей появлению первых дислокаций несоответствия на границе пленки и подложки [10]:

$$\Delta = 2\mu \frac{1+\nu}{1-\nu} f^2 h_c \quad (2)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $f$  — рассогласование периодов решетки пленки и подложки (фактор несоответствия).

После достижения толщины  $h_c$  величина упругой энергии не увеличивается, поскольку избыток энергии сверх  $\Delta$  расходуется на образование дислокаций несоответствия. Для пленок произвольной толщины  $h$  в расчете на моль атомов получаются

**Таблица 1.** Тепловые и упругие характеристики антимолида и арсенида индия

Параметр	InSb	InAs
$\Theta_D$ , К [6]	205	251
$E^*$ , ГПа	57,1	73,30
$a$ , нм [7]	0,64794	0,60584
$\alpha_{\text{т}}$ , $10^{-6}$ К [6]	4,67	4,68
$\gamma_f$ [8]	0,55	0,67
$\nu_{100}^{**}$	0,354	0,352
$\mu_{100}^{**}$ , $\times 10^{10}$ Н/м <sup>2</sup>	1,566	1,980

\* — рассчитано методом Фогхта-Ройса-Хилла через упругие постоянные монокристаллов  $c_{ij}$  [7]; \*\* — рассчитано через упругие постоянные монокристаллов для ориентации (100) по формулам из [9].

следующие выражения для упругой составляющей

$$G^{st} = \frac{\mu}{2} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot N_a a^3 f^2 \quad (h < h_c) \quad (3)$$

$$G^{st} = \frac{N_a a^3}{4h} \Delta \cdot \left( 1 + \ln \left( \frac{h}{h_c} \right) \right) \quad (h \geq h_c) \quad (4)$$

где  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $a$  — период решетки пленки.

Для расчета критической толщины пленок  $h_c$  чаще всего используют уравнение Ван-дер-Мерве [11] или уравнение Мэтьюза [12]. Однако для подавляющего большинства исследованных полупроводниковых гетероструктур наблюдается превышение экспериментальных критических толщин над расчетными значениями, полученными в соответствии с моделями Мэтьюза и Ван-дер-Мерве [13]. Для фаз со структурой сфалерита лучшее согласие с экспериментом дает уравнение [14], предложенное Пиплом и Бином:

$$h_c = \frac{\left( \frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \left( b^2/a \right) \left( f^{-2} \ln \left( \frac{h_c}{b} \right) \right)}{16\pi\sqrt{2}} \quad (5)$$

где  $b$  — величина вектора Бюргерса дислокации. Именно это уравнение было использовано в настоящей работе для расчета критической толщины пленок.

Расчет проводился для ориентации подложки (100), т.к. именно с такой ориентацией, наряду с (111), обычно получают гетероэпитаксиальные структуры на основе  $A^{III}B^V$ . Температурная зависи-

**Таблица 2.** Протяженность (мол.д.) твердого раствора на основе InAs

$T, K$	Объемные сплавы	Пленки на подложке InAs ( $a=0,6058$ нм)	Пленки на подложке GaSb, изопериодной состава $InAs_{0,91}Sb_{0,09}$ ( $a=0,6095$ нм)	Пленки на подложке, изопериодной состава $InAs_{0,7}Sb_{0,3}$ ( $a=0,6185$ нм)
300	0,04	0,02	0,05	0,24
400	0,10	0,06	0,10	0,28
500	0,20	0,08	0,14	0,30

мость упругих модулей не учитывалась, так как для соединений  $A^{III}B^V$  эта зависимость выражена слабо [13].

**РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА**

Расчитанные в соответствии с «физической концепцией» твердых растворов температурно-концентрационные зависимости свободной энергии смешения ненапряженных (объемных) сплавов системы InSb — InAs представлены на рис. 1а. По мере понижения температуры на кривых  $G-x$  появляются области отрицательной кривизны, таким образом, в некоторой области составов при этих температурах непрерывный раствор является неустойчивым, что приводит к появлению гетерофазной области, отвечающей совместному присутствию твердых растворов на основе антимонида и арсенида индия. Критическая температура  $T_c$  составляет 520 К при составе  $x_c = 55$  мол.% InAs. Вблизи комнатной температуры растворимость не превышает 5—7 мол.% с обеих сторон (рис. 1б).

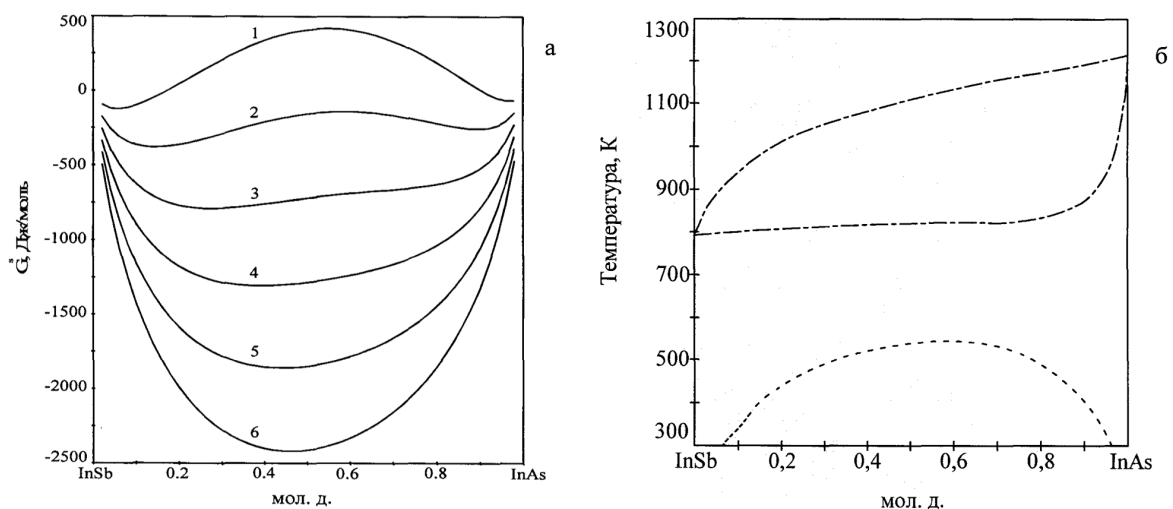
Концентрационная зависимость упругой энергии представляет собой параболу, точка минимума которой соответствует составу сплава, изопериодного подложке. В этой точке упругая энергия равна нулю. Добавление упругой составляющей к

химической свободной энергии изменяет вид  $G$ -кривых и положение бинадали. Упругая энергия быстро убывает с толщиной пленки при  $h > h_c$  (образующиеся дислокации несоответствия частично снимают напряжения), поэтому вклад упругой составляющей существенен и будет влиять на координаты кривой растворимости лишь при толщине пленок не более 1—2 мкм.

Известно, что максимальная величина рассогласования ( $f$ ) кристаллических решеток пленки и подложки, при которой еще возможен псевдоморфный рост монослойной пленки, составляет в общем случае не более 7 % [15]. Наш расчет показал, что эпитаксиальные пленки  $InSb_{1-x}As_x$  могут быть получены, если несоответствие периодов решетки пленки и подложки не превышает 4 %. При большем рассогласовании критическая толщина становится сопоставимой с периодом решетки, т.е. уже первый монослой пленки нарастает некогерентно.

В табл. 2 показано, как изменяется твердофазная растворимость в пленках ( $h = 100$  нм) по сравнению с объемными образцами.

Очевидно, что не любая подложка стабилизирует твердый раствор (под стабилизацией здесь понимается увеличение интервала существования гомогенного твердого раствора). Подложки InAs и

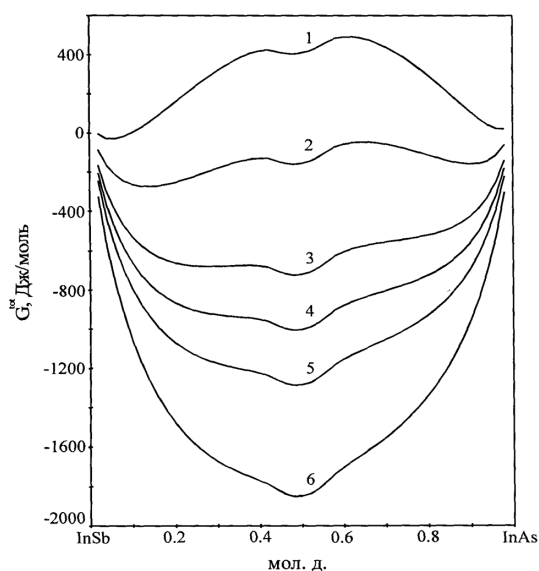


**Рис. 1.** Концентрационная зависимость  $G^s$  (а) в системе InSb — InAs при температуре  $T$  (К): 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 700; 6 — 800 и область распада твердых растворов (б)

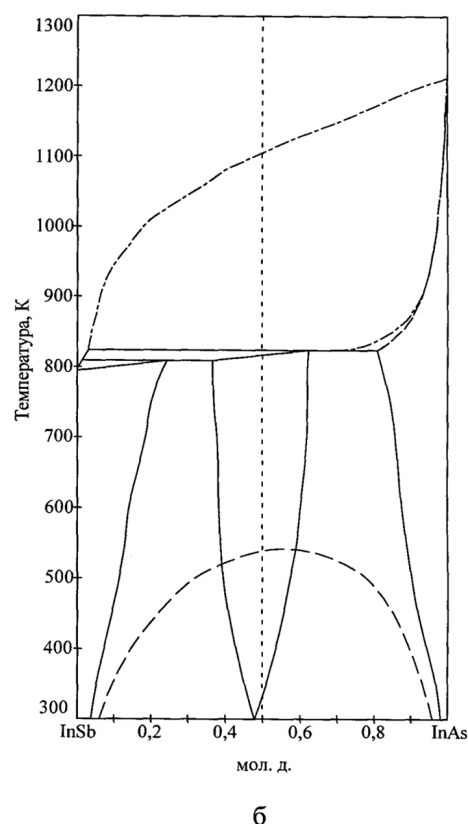
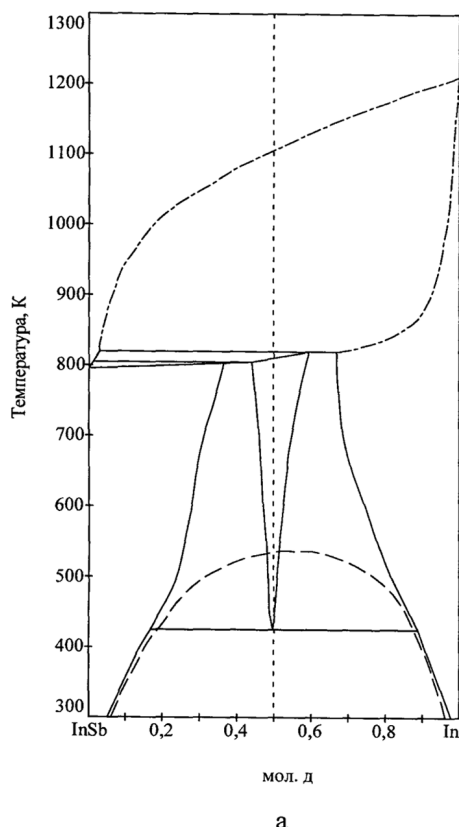
InSb практически не оказывают стабилизирующего влияния. Если же подобрать подложку с периодом решетки 0,6185 нм (как у состава  $\text{InAs}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}$ ), то можно получить на ней эпитаксиальные пленки гомогенных твердых растворов  $\text{InSb}_{1-x}\text{As}_x$ , которые в ненапряженном состоянии неустойчивы к распаду. Например, при температуре 300 К растворимость со стороны арсенида индия в пленочном состоянии будет 24 мол. %, тогда как на равновесной фазовой диаграмме — 4 мол. % (табл. 2).

Расчет показал, что растворимость в пленках увеличивается по сравнению с объемными образцами за счет стабилизирующего влияния подложки, только если период решетки подложки лежит в интервале 0,610—0,644 нм (т.е. соответствует периоду решетки сплавов InSb — InAs, состав которых попадает в область распада на равновесной фазовой диаграмме).

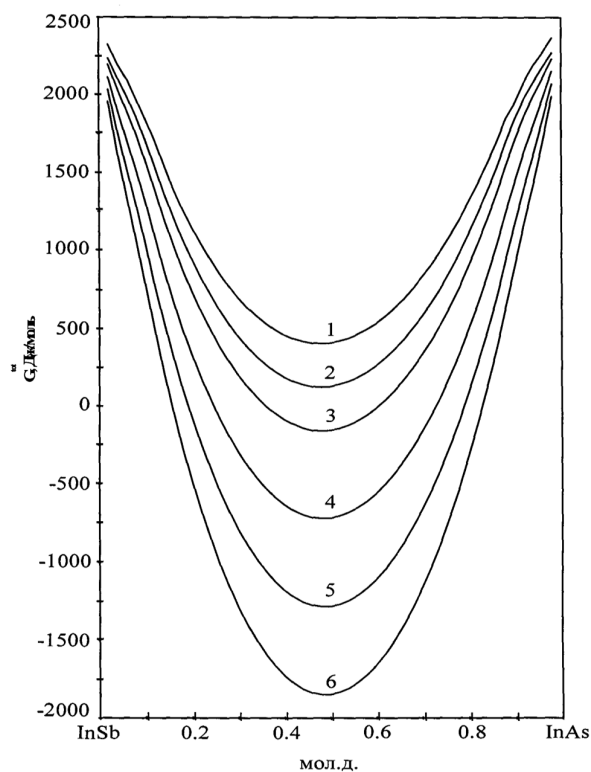
Наиболее интересные результаты получены в случае подложки, изопериодной эквимольному твердому раствору. В этом случае для пленок любого состава возможно когерентное сопряжение с подложкой (т.к.  $f < 4\%$ ). Из-за вклада упругой составляющей в свободную энергию на кривых  $G^{tot}(x)$  появляются дополнительные минимумы в области средних составов (рис. 2). Соответствующая этим минимумам промежуточная фаза стабильна до температуры 300 К при толщине пленок 100 нм и до 430 К при  $h=1000$  нм (рис. 3). Отметим, что подобная фаза со структурой сфалерита, индуци-



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость свободной энергии  $G^{tot}$  пленок ( $h=1000$  нм) системы InSb — InAs на подложке, изопериодной эквимольному составу при температуре  $T$ (К): 1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 550; 5 — 600; 6 — 700



**Рис. 3.** Когерентная фазовая диаграмма системы InSb — InAs для пленок толщиной 1000 нм (а) и 100 нм (б) на подложке, изопериодной эквимольному составу



**Рис. 4.** Концентрационная зависимость свободной энергии  $G^{tot}$  пленок ( $h=10$  нм) системы InSb — InAs на подложке, изопериодной эквимоллярному составу при температуре  $T$  (К): 1 — 300; 2 — 350; 3 — 400; 4 — 500; 5 — 600; 6 — 700

рованная упругими напряжениями, была обнаружена экспериментально [15] в системе GaSb—GaAs/InP при толщине пленок 1000 нм (InP является изопериодной подложкой для состава GaSb<sub>0,49</sub>As<sub>0,51</sub>).

Вид когерентной диаграммы в данном случае принципиально отличается от вида равновесной фазовой диаграммы. Учет упругих напряжений в пленках приводит к диаграмме с тремя областями гомогенных твердых растворов и двумя двухфазными областями между ними.

Очевидно, что при дальнейшем увеличении толщины пленок вклад упругой составляющей свободной энергии станет пренебрежимо мал, и для таких практически полностью релаксировавших пленок диаграмма не будет отличаться от равновесной фазовой диаграммы.

При очень малой толщине пленок (10 нм) область распада исчезает за счет стабилизации твердого раствора упругими напряжениями. В этом случае кривые свободной энергии  $G^{tot}(x)$  обладают положительной кривизной во всем интервале составов при любой температуре вплоть до комнатной (рис. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании расчета свободной энергии Гиббса с учетом энергии упругих напряжений установлено, что в упруго-напряженном тонкопленочном состоянии могут быть получены гомогенные твердые растворы InSb<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>, состав которых попадает в область распада на равновесной фазовой диаграмме. Растворимость в пленках увеличивается по сравнению с объемными образцами за счет стабилизирующего влияния подложки, только если период решетки подложки лежит в интервале 0,610—0,644 нм, при этом толщина пленки не должна превышать 1—2 мкм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берт Н.А., Вавилова Л.С., Ипатова И.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33. №5. С. 544—548.
2. Stringfellow G.B. // J. Electron. Mater. 1982. V. 11. P. 903.
3. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1981. 366 с.
4. Удовский А.Л. // Журн. физич. химии. 1977. Т. 51. №4. С. 796—800.
5. Семенова Г.В., Сушкова Т.П., Козлова Ю.М. // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1600—1604.
6. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 704 с.
7. Джексон К.А., Шретер В. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов / пер. с англ. под ред. Э.П. Домашевской. Воронеж: Водолей, 2004.
8. Андерсон О. Физическая акустика // Динамика решетки. Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. Т. 3. Ч. Б. 391 с.
9. Brantley W.A. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P.534.
10. Ohtani H., Kobayashi K., Ishida K. // J.Phase equilibria. 2001. V. 22. № 3. P. 276—286.
11. Van der Merve I.H. // J. Appl. Phys. 1962. V. 34. P. 123.
12. Matthews I.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1975. V. 12. P. 126.
13. Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 175 с.
14. People R., Bean I.C. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. № 3. P. 322—324.
15. Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наук. думка, 1983. 304 с.
16. Quilès M., Launois H., Yoncour M.C. // J. Vac. Sci. Technol. 1983. V. 61. P. 238.

*Семенова Г. В.* — профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: [semen157@chem.vsu.ru](mailto:semen157@chem.vsu.ru)

*Сушкова Т. П.* — доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208610

*Semenova G. V.* — professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; e-mail: [semen157@chem.vsu.ru](mailto:semen157@chem.vsu.ru)

*Sushkova T. P.* — assistant professor, Department of general and inorganic chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208610