

Разъединенный гетеропереход II-типа $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x/\text{InAs}$ ($x < 0.15$): эволюция зонной энергетической диаграммы тройного твердого раствора

© В.В. Романов[¶], К.Д. Моисеев^{¶¶}, Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, Ю.П. Яковлев

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

(Получена 12 февраля 2008 г. Принята к печати 22 февраля 2008 г.)

Слои твердого раствора $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ в диапазоне содержания мышьяка от $x = 0.06$ до 0.15 были впервые выращены на подложках InAs (100) методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений. Предложен новый подход к расчету зонной энергетической диаграммы твердого раствора GaSbAs. На основе измерений магнитотранспорта гетероструктур $p\text{-GaSbAs}/p\text{-InAs}$ и предложенного авторами расчета зонных энергетических диаграмм твердых растворов в системе GaSbAs было установлено, что гетеропереход GaSbAs/InAs в исследуемом интервале составов является разъединенным гетеропереходом II типа.

PACS: 73.20.At, 73.40.Kp, 72.20.Mu

1. Введение

Система твердых растворов GaSbAs является привлекательной для применения в оптоэлектронике, в частности для светоизлучающих приборов и детекторов в инфракрасном спектральном диапазоне длин волн 1.3–5 мкм [1–3]. Уникальность данной системы твердых растворов заключается в том, что слои $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ могут быть получены на подложках InAs, GaSb, GaAs и InP, при этом твердые растворы с содержанием мышьяка $x = 0.09$ и $x = 0.51$ являются изопериодными с InAs и InP соответственно [2–5]. Слои твердого раствора GaSbAs, полученные на широкозонных подложках (InP и GaAs), перспективны для решения задач фотодетектирования в спектральном диапазоне 1.3–1.6 мкм, в котором кварцевые оптические волокна имеют наименьшие потери и дисперсию. В то же время слои GaSbAs, изопериодные с InAs или узкозонными твердыми растворами на его основе (InAsSbP или InGaAsSb), могут быть использованы в качестве широкозонного окна и лавинной области в фотодиодах или в качестве полуметаллического инжектора в лазерных структурах, работающих в среднем инфракрасном диапазоне 3–5 мкм [1,6].

Применение таких методов эпитаксиального наращивания, как молекулярно-лучевая эпитаксия и газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (МОГФЭ), позволяет получать структуры на основе твердых растворов GaSbAs во всем интервале составов [3,5,7–9]. При этом было установлено, что одиночная гетероструктура $\text{GaSb}_{0.5}\text{As}_{0.5}/\text{InP}$ является ступенчатым гетеропереходом II типа [8], тогда как, меняя состав твердой фазы твердых растворов в гетероструктурах InGaAs/GaSbAs на основе узкозонных материалов, можно получить гетеропереходы II типа как ступенчатые, так и разъединенные [4]. В разъединенных гетеропе-

реходах II типа, из-за уникальности зонной энергетической диаграммы, вблизи гетерограницы формируется полуметаллический канал благодаря пространственному разделению электронов и дырок и их локализации в самосогласованных квантовых ямах на границе раздела [10]. В работе [11] были рассмотрены условия перехода от ступенчатого к разъединенному гетеропереходу II типа для одиночных изопериодных гетероструктур GaInAsSb/InAs в зависимости от состава четверного твердого раствора. До настоящего времени детальных исследований одиночных гетеропереходов GaSbAs/InAs на основе тройных растворов не проводилось.

В данной работе мы сообщаем о создании и первых исследованиях структурных и транспортных свойств гетероструктур II типа $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x/\text{InAs}$, полученных методом МОГФЭ, в интервале составов $0.05 < x < 0.15$, близких к твердому раствору, изопериодному с InAs. На основании полученных экспериментальных данных предлагается новый подход к расчету зонной энергетической диаграммы тройного твердого раствора GaSbAs при изменении состава твердой фазы эпитаксиального слоя от GaSb до GaAs.

2. Эксперимент

Рост слоев твердого раствора GaSbAs проводился методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений в кварцевом реакторе горизонтального типа при атмосферном давлении на подложках InAs (100). Источниками металлоорганических соединений для слоев GaSbAs являлись: триэтилгаллий (TEGa), триметилсурьма (TMSb) и арсин (AsH_3), разбавленный до содержания 3% в водороде. Источник TEGa поддерживался при температурах от 5 до 7°C, источник TMSb поддерживался при температурах от –3 до –9°C. Легирование эпитаксиальных слоев во время роста специально не

[¶] E-mail: slavutich76@mail.ru

^{¶¶} E-mail: mkd@iropt2.ioffe.rssi.ru

проводилось. Для удаления окислов и улучшения качества рабочей поверхности подложки выдерживались в атмосфере арсина при температуре эпитаксии в течение 30 мин непосредственно перед осаждением из газовой фазы. Эпитаксиальное наращивание проводилось при температурах $T = 525\text{--}535^\circ\text{C}$. Полученные слои имели зеркальную поверхность без присутствия видимых дефектов. Толщина слоя составляла 0.6 мкм. Были получены твердые растворы $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ в интервале составов $0.05 < x < 0.12$. Концентрация дырок в преднамеренно не легированных эпитаксиальных слоях не превышала $p = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$. Компенсированные подложки $p\text{-InAs}$ были легированы акцепторной примесью Mn до концентрации дырок $p = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$, что позволяло достигать полуизолирующего состояния при понижении температуры эксперимента до $T = 77 \text{ К}$. Таким образом, при измерении магнитотранспорта вкладом от подложки в общую планарную проводимость можно было пренебречь.

3. Результаты исследований и обсуждение

На рис. 1 представлены кривые рассогласования для одиночных гетероструктур $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x/\text{InAs}$ для образцов 120 ($x = 0.06$), 119 ($x = 0.085$) и 118 ($x = 0.114$), полученные методом двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии для отражения (004) излучения $\text{CuK}\alpha_1$. Из рис. 1 видно, что полученные слои близки по параметру постоянной кристаллической решетки к арсениду индия, охватывая диапазон рассогласования от отрицательных до положительных значений. При увеличении

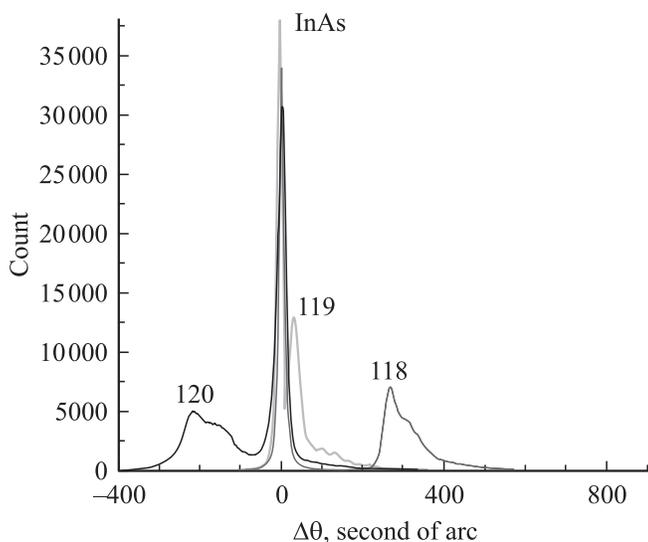


Рис. 1. Кривые рассогласования для одиночных гетероструктур $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x/\text{InAs}$ для образцов 120 ($x = 0.06$), 119 ($x = 0.085$) и 118 ($x = 0.114$), полученные методом двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии для отражения (004) излучения $\text{CuK}\alpha_1$.

рассогласования параметра решетки слоя как в одну, так и в другую сторону от бинарной подложки по абсолютной величине, наблюдается небольшое изменение состава наращиваемого эпитаксиального слоя вдоль направления роста. Это проявляется в уширении пика за счет появления дополнительного пика, отвечающего составу, отличному от состава при начале роста. Основные технологические параметры выращивания и данные измерений рентгеновского анализа кривых качения для эпитаксиальных слоев в данных образцах приведены в таблице.

Из таблицы видно, что содержание мышьяка в твердой фазе можно контролировать, уменьшая температуру эпитаксии при фиксированных значениях количества подаваемых реагентов.

Следует обратить внимание, что при исследовании магнитотранспортных свойств изотипных гетероструктур $p\text{-GaSbAs}/p\text{-InAs}(\text{Mn})$ знак коэффициента Холла указывал на преобладание электронного типа проводимости (см. таблицу). Другими словами, в гетероструктуре, образованной полупроводниками с дырочным типом проводимости, основной вклад в планарную проводимость определяется электронами. Наблюдение электронной холловской подвижности объясняется тем, что на гетерогранице $p\text{-GaSbAs}/p\text{-InAs}$ существует двумерный электронный канал, сформированный за счет изгиба зон на границе раздела и пространственного разделения носителей на гетерогранице. Ранее существование электронного канала в изотипном $p\text{-}p$ -гетеропереходе было продемонстрировано на примере одиночной разъединенной гетероструктуры II типа $p\text{-GaInAsSb}/p\text{-InAs}$ [12]. Следовательно, гетеропереход $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x/\text{InAs}$ для интервала составов $0.06 < x < 0.15$ является разъединенным гетеропереходом II типа.

Чтобы построить зонную энергетическую диаграмму такого гетероперехода необходимо рассчитать зависимости ширины запрещенной зоны, положений дна зоны проводимости и потолка валентной зоны от состава твердого раствора $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$. Для этого мы будем опираться на экспериментальные данные, полученные для изопериодных гетероструктур, т.е. структур на основе материалов, отличающихся друг от друга малым рассогласованием параметров постоянной кристаллической решетки ($\Delta a/a < 0.1\%$).

Значение ширины запрещенной зоны твердого раствора $\text{GaSb}_{0.91}\text{As}_{0.09}$, изопериодного с подложкой InAs, равное 0.765 эВ, было получено из измерений спектров фотолюминесценции и фотоотражения при $T = 28 \text{ К}$ [2]. Значение ширины запрещенной зоны твердого раствора $\text{GaSb}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, изопериодного с подложкой InP, равное 0.81 эВ, было также получено из измерений спектров фотолюминесценции и фотоотражения при $T = 15 \text{ К}$ [8]. Учитывая ширины запрещенных зон бинарных соединений ($E_{g(\text{GaAs})} = 1.52$ и $E_{g(\text{GaSb})} = 0.813$ эВ при $T = 4 \text{ К}$ [13]), можно построить кривую, проходящую через эти точки, которая будет удовлетворять

Основные технологические параметры тройных твердых растворов $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ в интервале составов, близких по параметру решетки к InAs

Номер образца	N_{TEGa} , мкмоль/мин	X_{AsH_3} , мкмоль/мин	N , мкмоль/мин	III/V	T , °C	$\Delta a/a$, 10^{-3}	X_{As}^s	μ_{H} , $\text{cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
118	71.1	4.4	147	1.07	535	-2.1	0.114	2700
119	71.1	4.4	147	1.07	530	-0.26	0.085	2400
120	71.1	4.4	147	1.07	525	+1.8	0.06	2000

Примечание. N_{TEGa} — количество подаваемого TEGa ; X_{AsH_3} — содержание арсина в газовой фазе ($X_{\text{AsH}_3} = N_{\text{AsH}_3}/(N_{\text{AsH}_3} + N_{\text{TMSb}})$); N — общее количество реагентов, подаваемых в реактор; III/V — количественное отношение реагентов третьей к пятой группе ($\text{III/V} = N_{\text{TMGa}}/(N_{\text{AsH}_3} + N_{\text{TMSb}})$); T — температура эпитаксии; $\Delta a/a$ — рассогласование параметров решетки слоя по отношению к параметру решетки подложки; X_{As}^s — содержание мышьяка в твердой фазе, которое было рассчитано из данных по рассогласованию параметров решетки слоя по отношению к параметру решетки подложки с помощью линейного приближения (закона Вегарда); μ_{H} — холловская подвижность электронов при $H = 0.1 \text{ Тл}$ и $T = 77 \text{ К}$.

следующему выражению:

$$E_{\text{g}}(\text{GaSbAs}) = xE_{\text{g}}(\text{GaAs}) + (1-x)E_{\text{g}}(\text{GaSb}) - bx(1-x), \quad (1)$$

где $E_{\text{g}}(\text{GaSbAs})$ — ширина запрещенной зоны $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$, $b = 1.36 \text{ эВ}$ — параметр прогиба, x — содержание мольной доли мышьяка в твердой фазе (рис. 2, сплошная линия). Предложенное значение параметра прогиба 1.36 эВ несколько отличается от известного значения 1.2 эВ [14], достаточно широко применяемого для описания зависимости ширины запрещенной зоны GaAsSb при комнатной температуре. Однако существуют другие работы, авторы которых предлагают использовать другие значения для параметра прогиба: 1.3 эВ [2] или 1.43 эВ [15] (рис. 2, пунктирные линии). Сравнивая полученные кривые, мы видим для значения 1.3 эВ хорошее согласие только для состава $\text{GaSb}_{0.91}\text{As}_{0.09}$, тогда как для значения 1.43 эВ кривая зависимости ширины запрещенной зоны хорошо согласуется с данными для состава $\text{GaSb}_{0.5}\text{As}_{0.5}$. В нашем случае промежуточная величина 1.36 эВ яв-

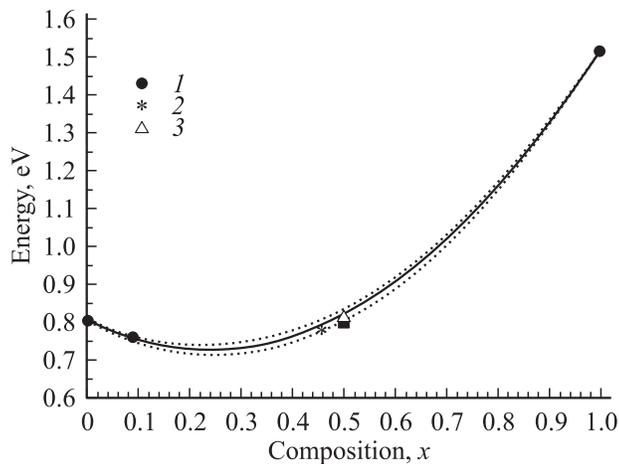


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ от содержания в твердой фазе компонента V группы, рассчитанная по соотношению (1) при значении $b = 1.36 \text{ эВ}$ для температуры $T = 77 \text{ К}$ (сплошная линия). Пунктирные линии — расчет при значениях $b = 1.3$ и 1.43 эВ . Экспериментальные данные: 1 — [2], 2 — [3], 3 — [8].

ляется компромиссным вариантом. Таким образом, мы предлагаем внести корректировку в расчет зависимости ширины запрещенной зоны от состава для тройного твердого раствора GaSbAs и использовать значение $b = 1.36 \text{ эВ}$ для параметра прогиба.

До настоящего времени нет также единого подхода для расчета энергетического положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны для тройного твердого раствора GaSbAs . В работе [16] была предложена схема энергетической диаграммы твердого раствора $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$, в которой при изменении количества элемента V группы (As—Sb) в эпитаксиальном слое $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ зависимость положения потолка валентной зоны от состава нелинейна за счет изменения ширины запрещенной зоны твердого раствора. При этом энергетическое положение дна зоны проводимости, отсчитанное относительно уровня вакуума, во всем интервале составов GaSbAs остается почти постоянным, поскольку значения электронного сродства для GaSb и GaAs достаточно близки ($\chi_{\text{GaSb}} = -4.06$ и $\chi_{\text{GaAs}} = -4.07 \text{ эВ}$ [13]) (рис. 3, пунктирные линии). Однако в работе [17] на примере твердых растворов InAsSb было показано, что в системах с общим анионом должно наблюдаться линейное изменение положения потолка валентной зоны в тройном твердом растворе при изменении количества элемента V группы. Тогда при расчете энергетического положения дна зоны проводимости должна быть учтена зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора (рис. 3, штрихпунктирные линии). Оба упомянутые выше предположения являются результатом теоретических расчетов и могут не совпадать с экспериментальными данными. Так, в работе [8] была экспериментально оценена величина электронного сродства для тройного твердого раствора $\text{GaSb}_{0.5}\text{As}_{0.5}$, изопериодного с InP . Это значение равно $\chi_{\text{GaAsSb}} = -4.27 \text{ эВ}$. Учитывая табулированные данные электронного сродства для бинарных соединений GaAs и GaSb , можно построить кривую, качественно аппроксимирующую тенденцию изменения положения дна зоны проводимости твердого раствора $\text{GaSb}_{1-x}\text{As}_x$ при изменении состава твердой фазы (рис. 3, сплошные линии).

В результате мы получим следующее выражение для положения дна зоны проводимости:

$$E_{c(\text{GaSbAs})} = \chi_{\text{GaAs}} + (1-x)\chi_{\text{GaSb}} - b_c x(1-x), \quad (2)$$

где χ_{GaAs} и χ_{GaSb} — электронные сродства полупроводников GaAs и GaSb соответственно, $b_c = 0.82$ эВ — параметр прогиба зоны проводимости.

Тогда расчет зависимости положения потолка валентной зоны тройного твердого раствора GaSb_{1-x}As_x от состава можно представить в виде следующего выражения:

$$E_{v(\text{GaSbAs})} = E_{c(\text{GaSbAs})} - E_g(\text{GaSbAs}). \quad (3)$$

На рис. 3 (сплошные линии) представлены результаты расчета зонной диаграммы твердого раствора GaSb_{1-x}As_x. Таким образом, зависимость от состава положения потолка валентной зоны тройного твердого раствора GaSbAs, отсчитанная от уровня вакуума, также квадратичная, но с параметром прогиба $b_v = 0.54$ эВ, величина которого в 1.5 раза меньше значения аналогичного параметра для зоны проводимости. Полученные данные хорошо согласуются с результатами расчетов, выполненных с использованием аппроксимации локальных плотностей. В работе [18] было показано, что в системе GaAs–GaSb минимум зоны проводимости в точке Г (CBM) локализован на подрешетке As, а максимум валентной зоны в точке Г (VBM) локализован на подрешетке Sb. При изменении состава твердого раствора GaAsSb прогиб зависимости VBM вверх (0.085 эВ) меньше по сравнению с прогибом вниз зависимости CBM (0.223 эВ).

На рис. 4 показано изменение положения потолка валентной зоны тройного соединения GaSb_{1-x}As_x (сплошная кривая) для интервала составов $0 < x < 0.2$, а

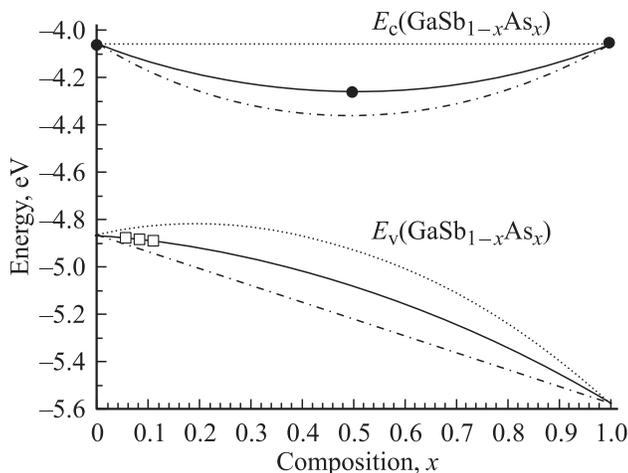


Рис. 3. Результаты расчета энергетической диаграммы тройного твердого раствора GaSb_{1-x}As_x — сплошные линии, соотношения (2) и (3). Пунктирные линии — при расчете на основании подхода, предложенного в работе [16], штрихпунктирные линии — при расчете на основании подхода, предложенного в работе [17].

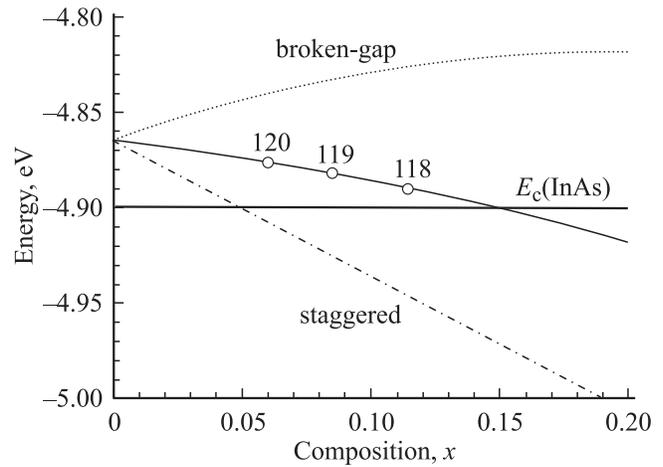


Рис. 4. Условия реализации перехода от разъединенного гетероперехода к ступенчатому в системе GaSb_{1-x}As_x/InAs. Сплошная линия — расчет $E_v(x)$, выполненный на основании соотношения (3). Пунктирная линия — расчет $E_v(x)$ на основании подхода, предложенного в работе [16], штрихпунктирная линия — расчет $E_v(x)$ на основании подхода, предложенного в работе [17].

также дано значение положения дна зоны проводимости бинарного соединения InAs ($E_{c(\text{InAs})} = \chi_{\text{InAs}} = -4.9$ эВ) при температуре 77 К. Точки на рис. 4 соответствуют образцам 118, 119 и 120. Из рисунка видно, что переход от разъединенного расположения энергетических зон на гетерогранице к ступенчатому должен происходить при содержании мышьяка в твердой фазе порядка $x = 0.155$. В результате одиночные гетероструктуры GaSb_{1-x}As_x/InAs в интервале составов $0.06 < x < 0.15$ представляют собой разъединенные гетеропереходы II типа, что подтверждается результатами магнитотранспортных измерений.

4. Заключение

Таким образом, впервые были выращены методом МОГФЭ слои твердого раствора GaSb_{1-x}As_x на подложке InAs в диапазоне состава мышьяка $0.06 < x < 0.15$ вблизи значения параметра кристаллической решетки, соответствующего изопериодному с InAs. На основе измерений магнитотранспорта гетероструктур *p*-GaSbAs/*p*-InAs и предложенного авторами расчета зонной энергетической диаграммы твердых растворов в системе GaSbAs было установлено, что гетеропереход GaSbAs/InAs в исследуемом интервале составов является разъединенным гетеропереходом II типа.

Авторы выражают большую благодарность М.П. Михайловой за полезное обсуждение результатов данной статьи.

Работа частично поддержана в рамках проектов РФФИ 06-02-16470 и 08-02-01277, ОФЕ РАН, НШ 5180.2006.2.

Список литературы

- [1] A.A. Allerman, R.M. Biefeld, S.R. Kurtz. Appl. Phys. Lett., **69**, 465 (1996).
- [2] H. Mani, A. Joullie, A.M. Joullie, B. Girault, C. Alibert. J. Appl. Phys., **61**, 2101 (1987).
- [3] J. Klem, D. Huang, H. Morkoc, Y.E. Ihm, N. Otsuka. Appl. Phys. Lett., **50**, 1364 (1987).
- [4] H. Sakaki, L.L. Cang, R. Ludeke, Chin-An Chang, G.A. Sai-Halasz, L. Esaki. Appl. Phys. Lett., **31**, 211 (1997).
- [5] M. Peter, N. Herres, F. Fuchs, K. Wikler, K.-H. Bachem, J. Wagner. Appl. Phys. Lett., **74**, 410 (1999).
- [6] A.Y. Cho, H.C. Casey, P.W. Foy. Appl. Phys. Lett., **30**, 397 (1977).
- [7] P.W. Yu, C.E. Stutz, M.O. Manasreh, R. Kaspi, M.A. Capano. J. Appl. Phys., **76**, 504 (1004).
- [8] O. Ostinelli, G. Almuneau, W. Bachtold. Semicond. Sci. Technol., **21**, 681 (2003).
- [9] R.M. Cohen, M.J. Cheng, R.E. Benner, G.B. Stringfellow. J. Appl. Phys., **57**, 4817 (1985).
- [10] K.D. Moiseev, V.A. Berezovets, M.P. Mikhailova, V.I. Nizhankovskii, R.V. Parfeniev, Yu.P. Yakovlev. Surf. Sci., **482**, 1083 (2001).
- [11] М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, Ю.П. Яковлев. ФТП, **41**, 166 (2007).
- [12] M.P. Mikhailova, K.D. Moiseev, Yu.P. Yakovlev. Semicond. Sci. Technol., **19**, R109 (2004).
- [13] Landolt-Börnstein. *Handbook Numerical Data*, Ser. III, ed. by O. Madelung (Springer, Berlin, 1987) v. 17a, p. 264.
- [14] R.E. Nahory, M.A. Pollack, J.C. De Winter, K.M. Williams. J. Appl. Phys., **48**, 1607 (1977).
- [15] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan. J. Appl. Phys., **89**, 5815 (2001).
- [16] G.A. Sai-Halasz, R. Tsu, L. Esaki. Appl. Phys. Lett., **30**, 651 (1977).
- [17] S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **52**, 12039 (1995).
- [18] S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **39**, 3279 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

Type II broken-gap GaSb_{1-x}As_x/InAs heterojunction ($x < 0.15$): energy band diagram evolution of the ternary solid solution

V.V. Romanov, K.D. Moiseev, T.I. Voronina,
T.S. Lagunova, Yu.P. Yakovlev

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract GaSb_{1-x}As_x solid solution layers ($0.06 < x < 0.15$) have been grown on InAs (100) substrates by metalorganic chemical vapor deposition. A new approach was proposed to calculation energy band diagram of the GaSbAs solid solution. Theoretical computation and magnetotransport measurement allow us to establish that GaSbAs/InAs heterojunction in type II broken-gap one in the all range of the composition under study.