

©1995 г.

## ТОНКОСЛОЙНЫЕ УПРУГОНАПРЯЖЕННЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y/\text{InSb}$ : РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

*Р.Х.Ахчуринов, О.В.Акимов*

Московский институт тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова,  
117571, Москва, Россия  
(Получена 11 июля 1994 г. Принята к печати 26 июля 1994 г.)

Обсуждена возможность использования тонкослойных упругонапряженных гетероструктур  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y/\text{InSb}$  в качестве материала фотоприемных устройств дальнего инфракрасного диапазона. Выполнена расчетная оценка критических толщин эпитаксиальных слоев и изменения ширины запрещенной зоны твердых растворов в зависимости от их состава и величины упругих напряжений. Согласно расчетам область составов  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$ , перекрывающих при 77 К диапазон  $8 \div 14$  мкм, лежит в интервале  $x = 0.78 \div 0.92$  и значений  $y$ , определяемых пределом растворимости Bi. Обсуждается возможность проявления в гетероструктурах побочных физических эффектов.

### Введение

Перспективы использования твердых растворов  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  для изготовления фотоприемных устройств дальней ИК области ( $\lambda > 8$  мкм) связаны с наличием минимума в зависимости ширины их запрещенной зоны ( $E_g$ ) от состава [1], высокими электрофизическими характеристиками и технологичностью исходных соединений. Однако даже для состава  $x = 0.61$  с минимальным значением  $E_g$  длинноволновый порог принимаемого излучения при использовании эффекта собственного оптического поглощения не превышает  $\sim 9$  мкм при 77 К. Необходимость продвижения в более длинноволновую область спектра требует поиска путей дополнительного уменьшения  $E_g$ .

Решение этой задачи в принципе возможно двумя путями. Первый из них заключается в усложнении состава твердых растворов введением дополнительного изовалентного элемента. Возможность достижения положительного эффекта при этом подтверждена экспериментально на примере получения эпитаксиальных слоев (ЭС)  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$ , выращиваемых на подложках InSb [2,3]. Однако ограниченная растворимость висмута в твердых растворах и проблема дефектности ЭС, связанная с рассогласованием периодов решетки элементов гетероструктуры, создают значительные трудности в реализации этой возможности.

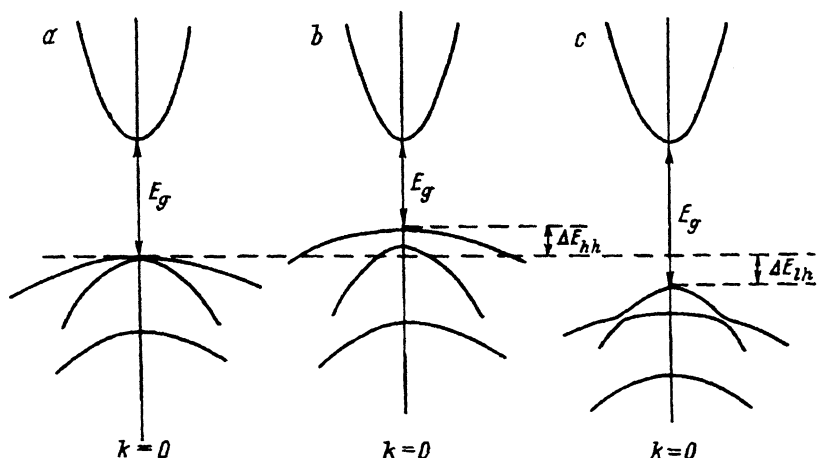


Рис. 1. Схема изменения зонной структуры полупроводников  $A^{III}B^V$  под действием двусосных упругих напряжений:  $a$  — напряжения отсутствуют,  $b$  и  $c$  — приложены напряжения растяжения и сжатия соответственно.

Второй путь вытекает из теоретических работ Осборна [4-6] и основывается на эффекте изменения  $E_g$  под действием упругих напряжений, генерируемых в неизопериодных гетероструктурах. Двусная упругая деформация ЭС в плоскости подложки, вызванная различием периодов кристаллической решетки сопрягающихся элементов гетероструктуры, приводит в зависимости от ее вида (сжатие или растяжение) к различному по характеру изменению зонной структуры полупроводников с алмазоподобной структурой [7]. Как видно из схемы, представленной на рис. 1, в деформированных ЭС вырождение зон легких ( $lh$ ) и тяжелых ( $hh$ ) дырок в точке  $k=0$  снимается и смещение положения этих зон определяет изменившееся значение  $E_g$ . В случае растяжения ЭС  $E_g$  уменьшается на величину  $\Delta E_{hh}$  в сравнении с ненапряженной (изопериодной) гетероструктурой. Расчетные оценки, выполненные в [6], показали потенциальную возможность создания на основе многослойных упругонапряженных сверхрешеточных гетероструктур типа  $\text{InAs}_{0.39}\text{Sb}_{0.61}/\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x > 0.73$ ) материала с краем собственного оптического поглощения  $\sim 12$  мкм при 77 К. Однако весьма малые толщины ЭС, а также необходимость строгого контроля состава не только рабочих (поглощающих), но и вспомогательных (растягивающих) слоев делают задачу их формирования весьма сложной в технологическом плане.

В настоящей работе проанализирована возможность реализации для указанных целей упругонапряженных гетероструктур типа  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y/\text{InSb}$ . В предлагаемой гетероструктуре введение в состав рабочих слоев висмута может облегчить решение некоторых из возникающих проблем. Во-первых, оно уменьшает решеточное несогласование между ЭС и подложкой. В сравнении с ЭС на основе  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  это дает возможность упростить задачу формирования гетероструктур с низкой плотностью дислокаций несоответствия (ДН). Во-вторых, как уже отмечалось, оно способствует дополнительному уменьшению  $E_g$ . Кроме того, использование антимонида индия в качестве материала вспомогательных ЭС может существенно упростить

технологические проблемы формирования требуемых гетероструктур, так как отпадает необходимость строгого контроля и обеспечения постоянства состава таких слоев. Цель настоящей работы заключалась в расчетной оценке основных физических параметров предлагаемой гетероструктуры, важных с точки зрения достижения указанного диапазона.

### Методика расчета

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  описывается соотношением [6]

$$E_g^0(77 \text{ K}) = 0.228x^2 - 0.0363(1-x) + 0.404(1-x)^2 \text{ эВ}. \quad (1)$$

Используя линейную интерполяцию между изменением  $E_g$  для  $\text{InSb}$  и  $\text{InAs}$  в зависимости от содержания в них висмута индия ( $\Delta E_g = -0.036$  и  $-0.055$  эВ/мол%  $\text{InBi}$  соответственно [8]), для твердых растворов  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$  имеем

$$\Delta E_g = E_g^0 + \left[ (-0.055(1-x) - 0.36x)y \right]. \quad (2)$$

Значения  $y$ , принятые в расчете, определялись в результате термодинамических расчетов расчетов гетерогенных равновесий в системе  $\text{In-As-Sb-Bi}$  [9] и базировались на экспериментальных данных по предельной растворимости  $\text{Bi}$  в  $\text{InAs}$  и  $\text{InAs}$  и  $\text{InSb}$  [10,11]. Расчетная зависимость  $y$  от  $x$  представлена на рис. 2.

Сохранение упругих напряжений в наращиваемых ЭС возможно лишь до достижения толщин  $d_{cr}$ , величина которых рассчитывалась двумя способами. Первый основывался на использовании предложенного в [12] уравнения

$$d_{cr} = b(1-\nu) \ln(d_{cr}/b) / 32\pi f^2(1+\nu), \quad (3)$$

где  $b$  — вектор Бюргерса,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $f$  — относительное рассогласование периодов кристаллической решетки ЭС ( $a_e$ ) и подложки ( $a_s$ ); [ $b = a_e/\sqrt{2}$ ,  $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$ ,  $f = (a_e - a_s)/a_s$ ; здесь  $C_{ij}$  — упругие константы].

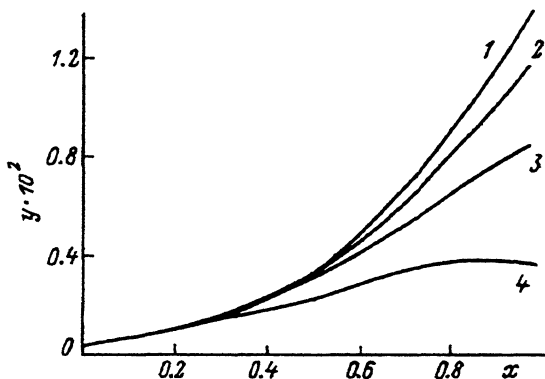


Рис. 2. Расчетные зависимости  $y = f(x)$  для  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$  при различных температурах, К: 1 — 623, 2 — 673, 3 — 723, 4 — 773.

Во втором использовали соотношение, полученное авторами [13] для случая формирования многослойной гетероструктуры

$$d_{cr} = b (1 - \nu \cos^2 \alpha) \left[ \ln(d_{cr}/b) + 1 \right] / 2\pi f (1 + \nu) \cos \lambda. \quad (4)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\lambda$  — углы между векторами Бюргерса и линией ДН и между плоскостью подложки и плоскостью скольжения соответственно (для рассматриваемого случая  $\cos \alpha = \cos \lambda = 0.5$ ). Расчет по уравнению (4) дополнялся учетом поправок на различие и анизотропию упругих характеристик рабочих и вспомогательных ЭС в соответствии с подходом, приведенным в [14]. При расчете значений  $a_e$ ,  $\nu$  и коэффициента термического расширения  $\alpha_e$  пользовались линейной интерполяцией соответствующих параметров для бинарных соединений. Данные, использованные при расчете, приведены в таблице. Расчет выполняли для температур эпитаксиального наращивания, лежащих в диапазоне  $623 \div 773 \text{ K}$  (с шагом  $\Delta T = 50 \text{ K}$ ).

Исходные данные для расчета  $d_{cr}$  при температуре эпитаксии [15,16]

Соединение	$a$ , нм	$\alpha \cdot 10^6$ , $\text{K}^{-1}$	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа
InAs	0.60586	4.52	83.3	45.3	39.6
InSb	0.64794	5.37	67.2	36.7	30.2
InBi	0.664*	Нет данных			

\* Значение получено приведением тетрагональной решетки InBi к решетке типа сфалерита на основе данных по зависимости  $a = f(x)$  для твердых растворов изоморфного замещения  $\text{InSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  [10].

Как видно из результатов расчета (рис. 3), различие значений  $d_{cr}$ , полученных по (3) и (4), составляет от 2 до 10 раз, возрастая с уменьшением  $f$ . Если учесть, что в большинстве случаев экспериментально определенные величины  $d_{cr}$  для гетероструктур на основе  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  заметно превышают рассчитанные согласно [13], то реальные их значения видимо будут лежать в пределах области, заключенной между кривыми 1 и 2.

Учет изменения  $E_g$  ЭС при 77 К под влиянием упругих напряжений, возникающих в гетероструктуре, производился в соответствии с подходом, разработанным в [4-7]. При этом учитывалось изменение величин  $a_e$  и  $a_s$  при охлаждении гетероструктур от температуры эпитаксии до температуры жидкого азота.

В случае роста ЭС  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  на подложках с ориентацией (100) смещение энергетического уровня тяжелых дырок ( $E_{hh}$ ), определяющего при воздействии на ЭС растягивающих напряжений положение потолка валентной зоны (рис. 1), описывается соотношением [7]

$$\Delta E_{hh} = \left[ -2a_d(C_{11} - C_{12})/C_{11} - B_d(C_{11} + 2C_{12})/C_{11} \right] \varepsilon, \quad (5)$$

где  $a_d$  — гидростатический деформационный потенциал,  $B_d$  — деформационный потенциал сдвига,  $\varepsilon = (a_{11} - a_e)/a_e$  — относительная деформация ЭС, вызванная рассогласованием периодов решетки элементов

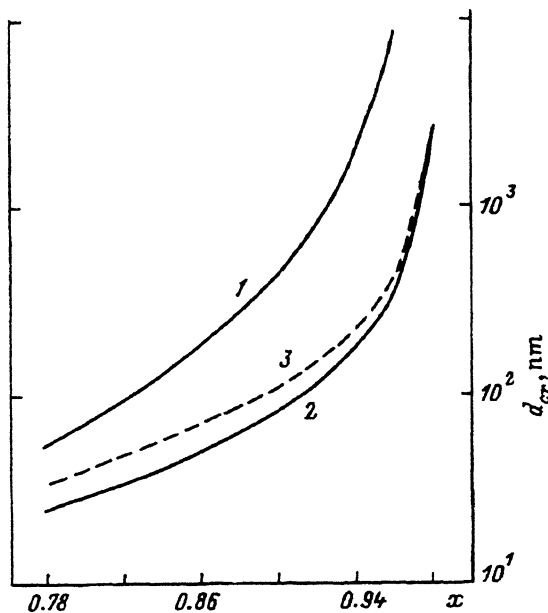


Рис. 3. Значения  $d_{cr}$  для ЭС  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$ , наращиваемых на подложки  $\text{InSb}(100)$  при  $T = 632$  К: 1 — расчет по (3), 2 — расчет по (4), 3 — то же с учетом поправок на анизотропию и различие упругих характеристик сопрягающихся материалов [14].

гетероструктуры (здесь  $a_{11}$  — период решетки упругонапряженного ЭС в плоскости подложки). Значения  $C_{11}$  и  $C_{12}$  при 77 К принимали равными, соответственно, 66.52 и 33.51 ГПа для  $\text{InSb}$  и 84.65 и 50.01 ГПа для  $\text{InAs}$  [6] с линейной интерполяцией их для твердых растворов рассматриваемого состава (влиянием  $\text{Bi}$  из-за отсутствия данных пренебрегали). Величину  $a_{11}$  рассчитывали из уравнения [17]

$$a_{11} = \left[ 1 - fG_s d_s / (G_s d_s + G_e d_e) \right], \quad (6)$$

где  $G_s$ ,  $d_s$ ,  $G_e$  и  $d_e$  ( $d_e < d_{cr}$ ) — модули сдвига и толщины вспомогательных ( $\text{InSb}$ ) и основных ( $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$ ) ЭС соответственно ( $d_e < d_{cr}$ ).

Подставляя (5) в выражение для  $\varepsilon$ , имеем

$$\varepsilon = -fG_s d_s / (G_s d_s + G_e d_e). \quad (7)$$

Задаваясь различными соотношениями  $d_s/d_e$ , можно с помощью уравнений (5) и (7) рассчитать значения  $\Delta E_{hh}$ .

Модули сдвига для ориентации (100) определяли согласно [17]

$$G = C_{44} - (2C_{44} + C_{12} - C_{11})/3. \quad (8)$$

Значения  $G_e$  рассчитывали с использованием линейной интерполяции между  $G_{\text{InAs}}$  и  $G_{\text{InSb}}$ .

Гидростатический деформационный потенциал для ориентации (100) рассчитывали в соответствии с [18]

$$a_d = -(C_{11} - 2C_{12})/3\beta, \quad (9)$$

где  $\beta = \partial E_0 / \partial P$  — гидростатический коэффициент изменения наименьшего прямого энергетического зазора (для прямозонного полупроводника  $\partial E_0 / \partial P = \partial E_g / \partial P$ ). При расчете использовали значения  $\partial E_0 / \partial P$ ,

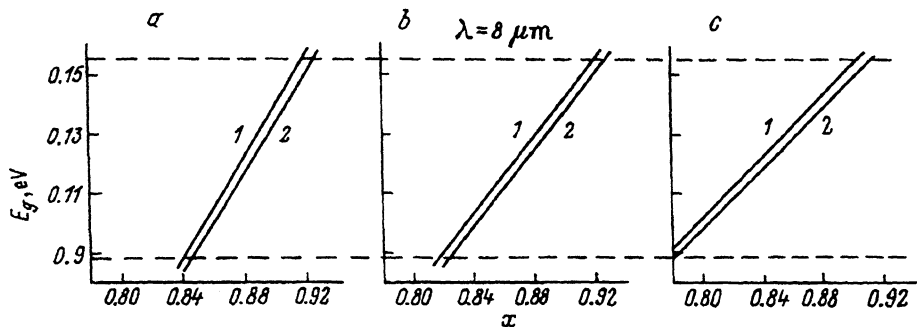


Рис. 4. Расчетные значения  $E_g$  (77 К) упруго-напряженных ЭС  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$ , полученных при  $T = 623$  (1) и  $773$  К (2), для следующих соотношений  $d_s/d_e$ : а —  $1/2$ , б —  $1/1$ , с —  $2/1$  (штриховыми линиями отмечены значения энергий, соответствующих указанным длинам волн.

равные  $0.17$  и  $0.10$  эВ/ГПа для  $\text{InSb}$  и  $\text{InAs}$  соответственно [16]. Для ЭС —  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$  расчет проводили с использованием линейной интерполяции указанных величин, пренебрегая влиянием  $\text{InBi}$  ввиду его малой концентрации.

Значения деформационного потенциала сдвига для  $\text{InSb}$  и  $\text{InAs}$  равны  $-2$  и  $-1.8$  эВ соответственно [16]. С учетом незначительной разницы этих величин и близости составов твердых растворов к  $\text{InSb}$  для ЭС в расчетах принимали  $B_d = -2$  эВ.

Диапазон составов ЭС  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$ , для которых выполнялись расчеты, соответствовал значениям  $x = 0.78 \div 0.94$  и значениям  $y$ , отвечающим пределу растворимости  $\text{InBi}$ .

Расчитанные с учетом (1), (2) и (4) значения  $E_g$  упругонапряженных ЭС  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$  в зависимости от их состава и температуры формирования гетероструктуры представлены на рис. 4.

### Обсуждение результатов

Как видно из расчетных данных, в зависимости от соотношения толщин рабочих и вспомогательных ЭС область составов  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$ , перекрывающих диапазон  $8 < \lambda < 14$  мкм, лежит в интервале  $x \approx 0.78 \div 0.92$ . При этом соотношение  $d_s$  и  $d_e$  оказывает существенное влияние на конкретный состав твердого раствора, отвечающий заданному значению  $E_g$ . В диапазоне выбранных отношений этих толщин максимальный эффект уменьшения  $E_g$  достигается при  $d_s/d_e = 2:1$ . Очевидной причиной этого является возрастание жесткости вспомогательных ЭС, приводящих к большей упругой деформации рабочих слоев (как видно из (7), при увеличении отношения  $d_s/d_e$  значение  $\epsilon$  стремится к  $-f$ ).

Смещение зависимостей  $E_g(x)$  при изменении температуры формирования гетероструктур связано в основном с различной растворимостью  $\text{Bi}$  в твердых растворах  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  (вклад, обусловленный различием  $\alpha_s$  и  $\alpha_e$ , пренебрежимо мал вследствие небольшого различия в температурах эпитаксии). При этом, как видно из рис. 4, эффект уменьшения  $E_g$  возрастает с повышением температуры процесса эпитаксиального роста, хотя растворимость  $\text{Bi}$  при этом снижается (рис. 2). Это свидетельствует о преобладающей роли в уменьшении  $E_g$  упругих напряжений, вызванных решеточным рассогласованием (в сравнении с вкладом, обусловленным введением висмута).

Следует отметить, что при малых толщинах ЭС возникает вероятность нежелательного в нашем случае квантуемого действия периодического потенциала многослойной гетероструктуры. Если принять эффективную массу электронов в ЭС  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$  интересующих нас составов равной  $(0.010 \div 0.012)m_0$  (по аналогии с твердыми растворами  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x$  с теми же значениями  $x$  [1]), то для электронов, движущихся со средней тепловой скоростью при  $T = 77$  К, квантово-размерные эффекты должны проявляться при  $d_e \leq 55-60$  нм. Как видно из рис. 2, если зависимость  $d_{cr}$  от  $x$  описывается кривой 2, то необходимо сохранить упругих напряжений в ЭС ограничивает их составы значениями  $x \geq 0.88$ . В свою очередь это накладывает ограничения на уменьшение  $E_g$  (77 К) до значений, лежащих в пределах  $0.12 \div 0.14$  эВ (в зависимости от соотношения  $d_e$  и  $d_s$ ).

К сожалению, недостаток информации о влиянии Bi на механические свойства ЭС, а также об их зависимости как от температуры, так и от давления делает расчетные оценки весьма приближенными. Однако следует отметить вероятность упрочняющего действия Bi на кристаллическую решетку  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Во-первых, его растворимость в твердых растворах интересующих нас составов лежит в интервале 0.2–0.5 ат.%, в котором эффект «примесного упрочнения» для многих примесей в полупроводниках  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  выражен наиболее отчетливо [19]. Во-вторых, как отмечено в той же работе, упрочняющее действие примеси во многих случаях пропорционально размерному фактору  $(r_i^3 - r_0^3)/D_i^s$ . Здесь  $r_i$  и  $r_0$  — тетраэдрические радиусы замещающего (Bi) и замещаемых (Sb или As) атомов,  $D_i^s$  — коэффициент диффузии компонента  $i$  в твердой фазе. Сочетание входящих в размерный фактор величин благоприятно для повышения механических характеристик кристаллической решетки твердых растворов  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  при введении в нее висмута.

Наконец, возникает вопрос о величине сжимающих напряжений, возникающих во вспомогательных слоях. Он связан с возможностью фазового перехода антимонида индия из основной структурной модификации типа сфалерита ( $\text{InSb I}$ ) в метастабильную  $\beta$ -Sn-модификацию ( $\text{InSb II}$ ) при давлениях выше 2.2 ГПа [16]. Естественно, развитие такого процесса в гетероструктурах нежелательно. Если учесть, что изменение периода кристаллической решетки под действием гидростатического давления  $P$  в рассматриваемом случае можно описать выражением [16]

$$\Delta a/a = P/(C_{11} + 2C_{12}) \quad (10)$$

и принять за  $\Delta a$  разность  $(a_{11} - a_s)$ , то для  $d_s/d_e = 1$  величина  $P$  составляет около 0.5 ГПа. Это значительно ниже давления, при которой указанный фазовый переход возможен.

### Выводы

Таким образом, результаты расчетов указывают на потенциальную возможность создания на основе тонкослойных упругонапряженных гетероструктур  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y/\text{InSb}$  узкозонного полупроводникового материала со значениями  $E_g$  (77 К), соответствующими спектральному диапазону 8–14 мкм. Согласно расчетным оценкам область состава

вов  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y$ , перекрывающих указанный диапазон, лежит в интервале  $x = 0.78 \div 0.92$  и значений  $y$ , определяемых пределом растворимости Bi. Эффект уменьшения  $E_g$  возрастает с увеличением отношения  $d_s/d_e$ . Рассмотренные гетероструктуры могут оказаться технологичнее предложенных в [6].

### Список литературы

- [1] A. Rogalski. Prog. Quant. Electron., **13**, 191 (1989).
- [2] Р.Х. Акчурун, Т.В. Сахарова, А.В. Тарасов, В.Б. Уфимцев. Неорг. матер., **28**, 502 (1992).
- [3] Р.Х. Акчурун, Т.В. Сахарова. Письма в ЖТФ, **18**, 16 (1992).
- [4] G.C. Osbourn. J. Appl. Phys., **53**, 158a6 (1982).
- [5] G.C. Osbourn. J. Vac. Sci. Technol. B1, **2**, 379 (1983).
- [6] G.C. Osbourn. J. Vac. Sci. Technol. B2, **2**, 176 (1984).
- [7] С.Р. Куо, С.К. Вонг, Р.М. Коэн, Г.В. Стрингфеллоу. J. Appl. Phys., **57**, 5428 (1985).
- [8] Z.M. Fang, K.Y. Ma, R.M. Cohen, G.B. Stringfellow. J. Appl. Phys., **68**, 1187 (1990).
- [9] Р.Х. Акчурун, Т.В. Сахарова, В.А. Жегалин. Изв. Вузов. Цв. металлы (в печати).
- [10] Р.Х. Акчурун, В.Г. Зиновьев, Г.М. Кузьмичева, В.Б. Уфимцев. Кристаллография, **27**, 561 (1982).
- [11] K.Y. Ma, Z.M. Fang, R.M. Cohen, G.B. Stringfellow. J. Appl. Phys., **68**, 4586 (1990).
- [12] R. People, J.C. Bean. Appl. Phys. Lett., **47**, 322 (1986).
- [13] J.W. Matthews, A.E. Blackslee. J. Cryst. Growth, **27**, 118 (1974).
- [14] B.R. Bennet, J.A. del Alamo. J. Appl. Phys., **73**, 3195 (1993).
- [15] С.С. Стрельченко, В.В. Лебедев. Соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ : Справочник (М., Металлургия, 1984).
- [16] Landolt-Bornstein. New Series (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [17] J.W. Matthews, A.E. Blackslee. J. Vac. Sci. Technol., **14**, 989 (1977).
- [18] H. Asai, K. Oe. J. Appl. Phys., **54**, 2052 (1983).
- [19] М.Г. Мильвидский, В.В. Освенский. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников (М., Металлургия, 1984).

Редактор В.В. Чалдышев

## Thin-layer elastically strained $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y/\text{InSb}$ heterostructures: Calculations of some physical parameters

*R.Kh.Akchurin, O.V.Akimov*

Moscow Institute for Fine Chemical Technology, 117571 Moscow

A would-be application of thin-layer elastically strained  $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_x\text{Bi}_y/\text{InSb}$  heterostructures in manufacturing far infrared region photodetectors has been discussed. The critical thicknesses of epilayers and energy band gaps of solid solutions were calculated as functions of the composition and elastic strains. It was shown that the compositions overlapping at 77 K the region of 8–14  $\mu\text{m}$  range from  $x = 0.78$  to  $x = 0.92$ , the  $y$  values being defined by the solubility limit of bismuth. Possible side effects in heterostructures are discussed.