

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Al_yGa_{1-y}As$ И $GaAs_{1-x}P_x$ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Терехов В. А., Кашкаров В. М., Домашевская Э. П.,  
Арсентьев Н. Н., Иванова Т. М.

Впервые проведено экспериментальное исследование энергетического спектра валентных электронов твердых растворов  $Al_yGa_{1-y}As$  и  $GaAs_{1-x}P_x$  методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Установлено, что энергетический спектр электронов в системе  $Al_yGa_{1-y}As$ , образующей идеальные твердые растворы, плавно изменяется с составом. При этом с ростом содержания алюминия увеличивается энергия связи верхних заполненных  $4p$ -состояний мышьяка, образующих потолок валентной зоны твердого раствора. В твердых растворах  $GaAs_{1-x}P_x$ , в которых наблюдаются отклонения от строго статистического замещения атомов в анионной подрешетке, обнаружено резкое уменьшение полуширины  $As$   $4p$ -полосы при определенных составах. Это приводит к изменению характера волновой функции у потолка валентной зоны при  $x \geq 0.42$ . В обеих системах твердых растворов обнаружено взаимодействие между замещаемыми атомами через анионную или катионную подрешетку.

Изучение закономерностей электронного строения твердых растворов (ТР) на основе соединений типа  $A^{III}B^V$  является актуальным ввиду их широкого применения в различных оптических устройствах. Энергетический спектр валентных электронов (ЭСВЭ) непосредственно определяет такую важную характеристику, как спектральная зависимость коэффициента поглощения. Однако до сих пор практически нет работ, посвященных экспериментальному изучению ЭСВЭ ТР. В частности, для таких широко используемых ТР, как  $Al_yGa_{1-y}As$  и  $GaAs_{1-x}P_x$ , имеется много работ, посвященных расчету плотности валентных состояний, например, в приближении когерентного потенциала [1, 2] или сильной связи [3], и нам известна только одна работа [4] по фотоэлектронной спектроскопии валентной зоны (ВЗ)  $Al_yGa_{1-y}As$ . В то же время в изменении свойств с составом этих ТР еще многое остается неясным.

В настоящей работе методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии с привлечением данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучалась локальная парциальная плотность валентных состояний в зависимости от состава ТР  $Al_yGa_{1-y}As$  и  $GaAs_{1-x}P_x$  с целью анализа изменений в ЭСВЭ ТР при замещении атомов в анионной или катионной подрешетке.

ТР  $Al_yGa_{1-y}As$  ( $y=0.1, 0.15, 0.3, 0.6, 0.7$ ) получены жидкофазной эпитаксией в виде пленок толщиной 5—30 мкм на подложках арсенида галлия (100). Тонкопленочные образцы  $GaAs_{1-x}P_x$  ( $x=0, 0.09, 0.4, 0.42, 0.75, 1$ ) были выращены методом газофазной эпитаксии на подложках арсенида (100) ( $x \leq 0.5$ ) или фосфида галлия (100) ( $x=0.75$ ). Толщина пленок составляла 1—2 мкм. Для уменьшения механических напряжений на подложках предварительно выращивались подслои переменного состава. В качестве исходных соединений были использованы монокристаллы фосфида и арсенида галлия. Состав пленок контролировался по длине волны фотолюминесценции [5].

Рентгеновские эмиссионные  $L_{2,3}$ -спектры фосфора и алюминия, а также  $M_{4,5}$ -спектры мышьяка в исследуемых ТР были получены на рентгеновском

спектрометре-монокроматоре РСМ-500. Для возбуждения спектров использовался электронный пучок. Режим работы рентгеновской трубки  $3 \text{ кВ} \times 1-2 \text{ мА}$ . Аппаратурное уширение при съемке  $L_{2,3}$ -спектров составляло не более  $0.3 \text{ эВ}$ , при съемке  $As M_{4,5}$ -спектров — не более  $0.5 \text{ эВ}$ .  $K_{\beta}$ -спектры фосфора и алюминия были получены на рентгеновском флуоресцентном спектрометре САРФ-1 вторичным методом (возбуждение рентгеновскими лучами) при аппаратурном

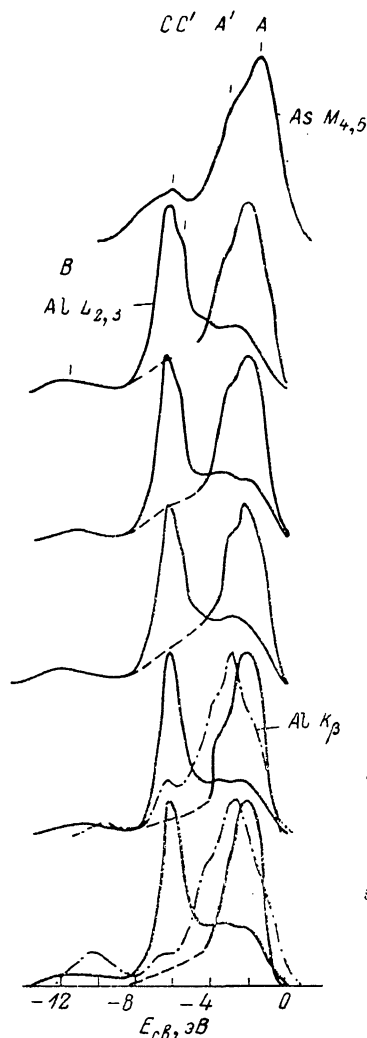


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные спектры ТР  $Al_yGa_{1-y}As$ , совмещенные в единой энергетической шкале.

$y$ : 1 — 0, 2 — 0.10, 3 — 0.15, 4 — 0.30, 5 — 0.60, 6 — 0.70.

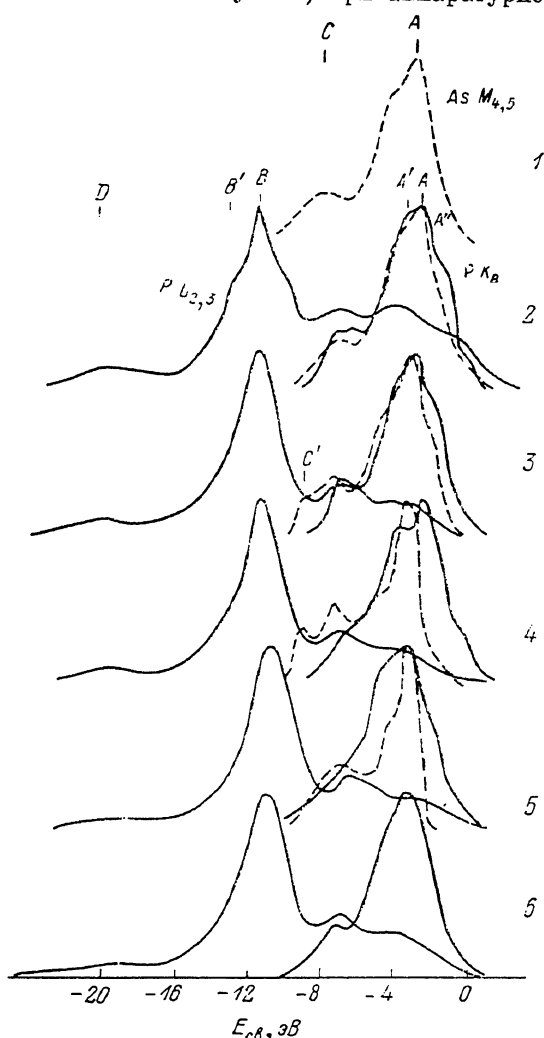


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные спектры ТР  $GaAs_{1-x}P_x$ , совмещенные в единой энергетической шкале.

$x$ : 1 — 0, 2 — 0.09, 3 — 0.40, 4 — 0.42, 5 — 0.75, 6 — 1.0.

уширению не более  $0.6 \text{ эВ}$ . Режим работы рентгеновской трубки  $8 \text{ кВ} \times 0.4 \text{ А}$ . Точность регистрации энергетического положения особых точек спектра  $\pm 0.2 \text{ эВ}$ . Так как на  $M_{4,5}$ -спектр мышьяка накладывается  $P L_{2,3}$ -спектр в третьем порядке отражения, мы вычитали его из  $As M_{4,5}$ -спектра, используя программу вычитания спектров, составленную для микро-ЭВМ «Электроника-60». Интенсивность третьего порядка  $P L_{2,3}$ -спектра определялась по его четвертому порядку отражения. В ТР  $Al_yGa_{1-y}As$  длинноволновая часть  $As M_{4,5}$ -полосы не приводится, так как на нее накладывается во втором порядке отражения интенсивный  $L_{2,3}$ -спектр алюминия.

В соответствии с дипольными правилами отбора [6] рентгеновские эмиссионные  $L_{2,3}$ -спектры отражают распределение  $3s$ -состояний фосфора и алюминия, а  $K_{\beta}$ - и  $As M_{4,5}$ -спектры — распределение  $3p$ -состояний фосфора, алюминия и  $4p$ -состояний мышьяка в валентной зоне соединения или ТР. Совмещение спектров алюминия и мышьяка для ТР  $Al_yGa_{1-y}As$  проводилось по энергии связи  $Al 2p$ - и  $As 3d$ -уровней в соответствии с данными работы [4]. Спектры фосфора и мышьяка в ТР  $GaAs_{1-x}P_x$  также совмещены в единой энергетической шкале по энергиям связи  $P 2p$ - и  $As 3d$ -уровней, измеренным на электронном спектрометре ES-100. Совмещенные спектры ТР  $Al_yGa_{1-y}As$  и  $GaAs_{1-x}P_x$  представлены на рис. 1 и 2 в единой шкале энергий связи.

Интерпретация особенностей плотности состояний валентных электронов проводилась в соответствии с работой [7], в которой экспериментально и теоретически исследовалась плотность состояний для ряда соединений  $A^{III}B^V$

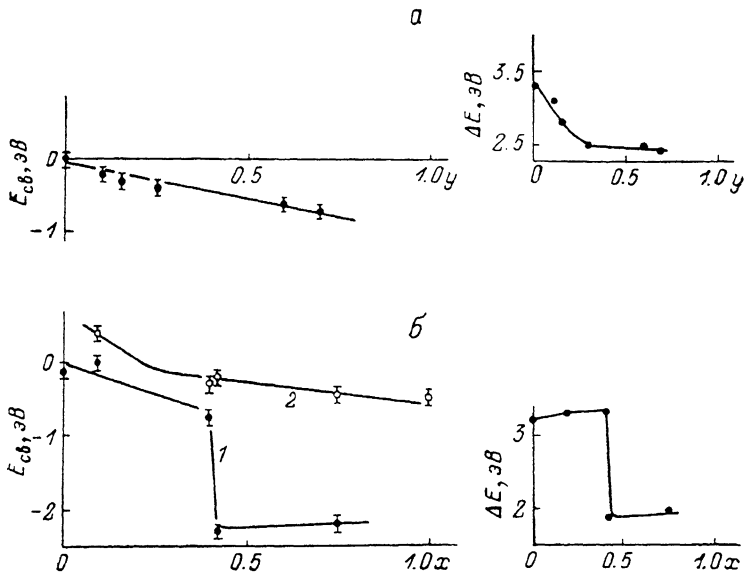


Рис. 3.

*a* — зависимость энергетического положения потолка ВЗ от состава ТР  $Al_yGa_{1-y}As$ ; *б* — зависимость энергетического положения потолка ВЗ от состава ТР  $GaAs_{1-x}P_x$ . 1 — определена по краю  $As M_{4,5}$ -спектра, 2 — по краю  $P K_{\beta}$ -спектра. На вставках приведена зависимость от состава ТР ширины  $As 4p$ -полосы.

и  $A^{III}B^V$ . Анализ полученных нами результатов показывает (рис. 1, 2), что при образовании ТР основные особенности зонного спектра, характерные для исходных соединений  $A^{III}B^V$ , сохраняются. Так, состояния у потолка ВЗ (максимум *A*) образованы  $p$ -состояниями катионов и анионов с небольшой примесью их  $s$ -состояний. В средней части валентной зоны (максимум *C*) расположены смешанные  $s$ - и  $p$ -состояния катионов и анионов. Нижняя часть ВЗ формируется  $s$ -состояниями анионов (максимум *B*). Ниже дна ВЗ на расстоянии примерно 3.5 эВ от ее края в  $P L_{2,3}$ -спектрах наблюдается слабый максимум *D*, связанный с примесью  $3s$ -состояний фосфора в  $d$ -подзоне галлия. Однако в спектрах ТР наблюдается также целый ряд отличий от спектров исходных соединений, заключающихся как в изменении энергетического положения основных максимумов плотности состояний с составом ТР, так и в появлении дополнительных особенностей.

В системе ТР  $Al_yGa_{1-y}As$ , спектры валентных электронов которой приведены на рис. 1, с ростом содержания алюминия не наблюдается заметных изменений в характере распределения  $As 4p$ -полосы, но отмечается сдвиг верхних заполненных  $As 4p$ -состояний в сторону больших энергий связи (рис. 1, 3, *a*, табл. 1). Этот сдвиг сопровождается уменьшением полуширины  $As M_{4,5}$ -полосы (рис. 3, *a*). При малых содержаниях алюминия в ТР в  $Al L_{2,3}$ -спектре вблизи главного

максимума  $C$ , отражающего положение максимума плотности Al 3s-состояний, наблюдается дополнительная структура  $C'$ , исчезающая с ростом содержания алюминия. При максимальных содержаниях алюминия ( $y=0.6$  и  $0.7$ ) удалось получить также Al 3p-полосу. Следует отметить заметную гибридизацию Al 3p—As 4s- и Al 3p—Al 3s-состояний, а также рост полуширины Al 3p-полосы с увеличением  $y$ .

Система  $Al_yGa_{1-y}As$  образует идеальные твердые растворы со строго статистическим замещением галлия алюминием [8, 9]. С изменением состава в этих ТР плавно меняется вероятность всех возможных вариантов заполнения первой координационной сферы вокруг атомов мышьяка от одних только атомов галлия до одних атомов алюминия. Следовательно, наблюдаемые нами плавное уменьшение ширины As 4p-полосы, а также уменьшение энергии связи As 3d-уровня вследствие увеличения электронной плотности мышьяка [4] обусловлены увеличением прочности связи с ростом содержания алюминия в растворе. При этом увеличение энергии связи верхних заполненных As 4p-состояний у потолка ВЗ, приводящее к росту ширины запрещенной зоны, не сопровождается изменением характера волновой функции в этой области энергий

Таблица 1  
Энергетическое положение максимумов  
рентгеновских эмиссионных спектров ТР  $Al_yGa_{1-y}As$   
в шкале энергий связи

Спектр	$y$					
	0	0.1	0.15	0.3	0.6	0.7
$A$	-2	-1.8	-1.9	-2.1	-2.1	-2.1
$A'$	-3.6	-3.1	-2.9	-2.8	-3.4	-3.2
$C$	-6.8	-6.1	-6.2	-6.1	-6.1	-6.1
$C'$	—	-5.4	-5.5	-5.4	—	—
$B$	—	-11.6	-11.2	-11.4	-11.5	-11.3

Наличие двух типов атомов в катионной подрешетке ТР приводит к усложнению локальной плотности состояний в средней части валентной зоны в области максимума  $C$ , в частности к появлению структуры  $C'$  в Al  $L_{2,3}$ -спектре в результате катион-катионного взаимодействия через анионную подрешетку и не сказывается на оптических переходах в области основного края поглощения.

В ТР  $GaAs_{1-x}P_x$  при малых концентрациях фосфора ( $x=0.09$ ) 4p-полоса мышьяка практически не изменяется. Отмечается лишь небольшое уменьшение плотности As 4p-состояний со стороны меньших энергий связи от главного максимума  $A$ . Плотность занятых состояний фосфора при этом заметно отличается от таковой для чистого фосфида галлия. Прежде всего наблюдается увеличение расстояния между главными максимумами s- и p-состояний фосфора ( $B$  и  $A$ ) примерно на 1 эВ. Это увеличение происходит в основном за счет сдвига Р 3p-состояний в сторону меньших энергий связи, так что они занимают ту же энергетическую область, что и 4p-полоса мышьяка, формирующая потолок валентной зоны (табл. 2). Одновременно почти в 2 раза уменьшается расстояние  $A-A'$  в Р 3p-полосе по сравнению с GaP и появляется заметный наплыв  $A''$  справа от максимума  $A$ . Слева от главного максимума  $B$  Р 3s-состояний появляется хорошо заметный наплыв  $B'$  и отмечается повышение вклада Р 3s-состояний в средней части ВЗ и у ее потолка с наличием дополнительной структуры (рис. 2). При увеличении содержания фосфора в ТР исчезает структура  $B'$ , становится менее заметной структура  $A''$  и увеличивается расстояние  $A-A'$ . В то же время в As 4p-полосе появляется дополнительная структура  $A''$  справа от максимума  $A$ , а также появляется, а затем исчезает структура  $C'$ . Но самое интересное происходит при  $x \geq 0.42$ : As 4p-полоса сильно сужается в основной ее части, и ее спад со стороны меньших энергий связи становится более резким.

Энергетическое положение максимумов рентгеновских  
эмиссионных спектров ТР GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> в шкале энергий связи  
и энергии внутренних уровней компонентов ТР

Спектр	$x$					
	0	0.09	0.4	0.42	0.75	1
A	-2	-2.2	-2.8	-2.2	-3.1	-3.2
A'	-3.6	-2.9	-3.4	-3.6	-4.8	-4.6
A''	—	-1.1	-1.5	—	-1.9	—
C	-6.8	-6.7	-6.8	-7	-6.8	-7.1
B	—	-11.1	-11.2	-11.1	-10.6	-11.0
B'	—	-12.5	—	—	—	—
D	—	-19.4	-19.7	-19.6	-19.4	-19.2
P 2p	—	-128.8	-128.8	-128.6	—	128.7
As 3d	-41.1	-41.1	-41.2	-41.4	-41.6	—
Ga 3d	-19.3	-19.3	-19.3	-19.7	-19.8	-19.3

На рис. 3, б приведены зависимости от состава ТР энергетического положения верхних заполненных As 4p- и P 3p-состояний, формирующих потолок валентной зоны ТР и определяемых линейной экстраполяцией коротковолнового края соответственно As M<sub>4,5</sub>- и P K<sub>β</sub>-спектров. Из этого рисунка следует, что в ТР GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> при  $x \geq 0.42$  потолок ВЗ формируется p-состояниями фосфора, а p-состояния мышьяка уходят в глубь валентной зоны, тогда как при  $x < 0.42$  потолок ВЗ в ТР формируется p-состояниями мышьяка и фосфора. Резкое увеличение энергии связи As 4p-состояний происходит вблизи точки перехода от прямозонной структуры к непрямозонной ( $x=0.43$ ).

В системе GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> замещение атомов идет по анионной подрешетке, т. е. в ТР меняется содержание атомов, p-состояния которых формируют потолок валентной зоны. В этих ТР, как уже отмечалось, наблюдается существенное увеличение энергии связи верхних As 4p-состояний, что свидетельствует об изменении характера волновой функции электронных состояний у потолка ВЗ вблизи перехода от прямой структуры зон к непрямой. Столь заметная перестройка состояний позволяет предположить, что ТР GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> не являются идеальными, т. е. отсутствует строго статистическое заполнение первой координационной сферы галлия атомами фосфора и мышьяка, что было обнаружено ранее методами ИК [10] и рамановской [11] спектроскопии. По-видимому, при получении пленок ТР GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> методом газофазной эпитаксии в растущей пленке даже при больших концентрациях фосфора образуются кластеры GaP с линейными размерами не более 3 нм [11], растворенные в матрице GaAs. Мы полагаем, что в области составов  $x \geq 0.42$  происходит распад матрицы GaAs на микрокластеры малых размеров. Это приводит к уменьшению взаимного перекрытия As 4p-функций, сужению As 4p-полосы и заметному падению плотности As 4p-состояний вблизи потолка валентной зоны.

Таким образом, проведенные исследования ЭСВЭ в ТР на основе соединений типа Al<sup>III</sup>B<sup>V</sup> позволили установить плавное изменение локальной плотности состояний вблизи потолка валентной зоны с составом в ТР Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As, которые наиболее близки к идеальным. В системе ТР GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> с отклонением от идеальности происходит резкая перестройка характера распределения p-состояний мышьяка у потолка валентной зоны в точке перехода от прямозонной структуры к непрямозонной ( $x \geq 0.42$ ).

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Коклину за предоставление программы вычитания спектров.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Chen A.-B., Sher A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5360—5374.
- [2] Ting D. Z.-Y., Chang Yia-Chung. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 6. P. 3309—3315.
- [3] Chen A.-B., Sher A. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 8. P. 3886—3896.

- [4] Ludeke R., Ley L., Ploog K. // Sol. St. Commun. 1978. V. 28. N 1. P. 57—60.
- [5] Смирнова Г. Ф. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 8. С. 1550—1554.
- [6] Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев, 1977. 376 с.
- [7] Ley L., Pollak R. A., McFeely F. R., Kowalczyk S. P., Shirley D. A. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 2. P. 600—621.
- [8] Sasaki A., Ichimura M. // Superlatt. Microstruct. 1987. V. 3. N 2. P. 127—131.
- [9] Illegems M., Pearson G. L. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 4. P. 1576—1582.
- [10] Verleur H. W., Barker A. S. // Phys. Rev. 1966. V. 149. N 2. P. 715—729.
- [11] Teicher M., Beserman R., Klein M. V., Morkoc H. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 8. P. 4652—4658.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Получена 5.01.1988  
Принята к печати 21.09.1988

---