

Оптические свойства эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$

© О.С. Комков^{*†}, А.Н. Семенов[†], Д.Д. Фирсов^{*}, Б.Я. Мельцер[†], В.А. Соловьев[†],
Т.В. Попова[†], А.Н. Пихтин^{*}, С.В. Иванов[†]

^{*} Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 28 апреля 2011 г. Принята к печати 11 мая 2011 г.)

Проведены оптические исследования ненапряженных слоев узкозонных полупроводниковых твердых растворов $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках полуизолирующего GaAs с использованием буферного слоя AlSb. Состав твердых растворов изменялся в пределах $x = 0-0.52$ и контролировался методом рентгеноспектрального микроанализа. Ширина запрещенной зоны E_g определялась по краю фундаментального поглощения с учетом непараболичности зоны проводимости. Уточненный коэффициент нелинейности полученной зависимости $E_g(x)$ для $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ составил 0.32 эВ, что на 0.11 эВ ниже общепринятого значения.

1. Введение

Уникальные фундаментальные свойства InSb, такие как малая эффективная масса и рекордные значения подвижности электронов при комнатной температуре, делают актуальной задачу реализации двумерного электронного газа (2DEG) в InSb как для практических применений в СВЧ транзисторах с высокой подвижностью электронов (HEMT), так и для фундаментальных исследований транспорта носителей в условиях сильного спин-орбитального взаимодействия, поскольку InSb характеризуется большим значением g-фактора. Основные исследования и попытки синтеза InSb с высоким структурным совершенством были направлены на объемные слои и продиктованы огромным спросом на датчики Холла, которые в настоящее время успешно производятся и применяются [1].

Сложности реализации двумерного транспорта в гетероструктурах на основе InSb/AlInSb связаны, во-первых, с необходимостью использования полуизолирующих подложек с гигантским рассогласованием периодов кристаллических решеток (ближайшие по периоду решетки бинарные соединения — InP и GaAs — имеют рассогласование с InSb 10 и 14.5% соответственно) и, во-вторых, с отсутствием у InSb комплементарных пар материалов с большей шириной запрещенной зоны, согласованных по периоду кристаллической решетки. Поэтому задача исследования возможности использования твердого раствора AlInSb в качестве барьеров для InSb представляется весьма актуальной.

В последнее время интенсивные исследования гетероструктур на основе InSb/AlInSb проводятся исследовательской группой QinetiQ и компанией Intel. Недавно

они сообщили о создании первого прототипа транзистора с каналом n-InSb [2]. О формировании двумерного канала InSb с рекордными значениями подвижности также сообщалось в [3].

Однако существует не так много работ, в которых проводились фундаментальные оптические исследования твердых растворов AlInSb. Общепринятые [4] данные по величине ширины запрещенной зоны в $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ были получены Агаевым и Бекмедовой [5] на основе серии из пяти поликристаллических образцов твердого раствора с долей алюминия в диапазоне от 10 до 60% (твердый раствор с долей алюминия более 60% является непрямозонным). В упомянутой работе изучались спектры отражения и поглощения при температуре 300 К. Полученная зависимость $E_g(x)$ аппроксимировалась линейной функцией. Последующие измерения электроотражения Isomura и др. [6] также позволили получить значения E_g при комнатной температуре. Нужно отметить, что в работе [6] исследовались образцы с очень большим градиентом по составу. Тем не менее, именно на этих экспериментальных данных базируются зависимости $E_g(x)$, приводимые в современной справочной литературе [7,8].

Эпитаксиальные слои $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, выращенные на подложке GaAs с буферным слоем AlSb, исследовались в работе Dai и др. [9]. Однако спектральный диапазон используемого в указанной работе фурье-спектрометра не позволил провести измерения E_g для составов $x > 0.25$. Кроме этого, в [9] при обработке спектров пропускания не учитывалась непараболичность зоны проводимости $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ — явление, имеющее принципиально важное значение в узкозонных полупроводниках [10].

В данной работе приводятся результаты детальных оптических исследований монокристаллических объемных слоев прямозонного $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ ($0 < x < 0.52$), выращенных на подложках полуизолирующего GaAs (100) методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ).

[†] E-mail: okomkov@yahoo.com

2. Исследованные образцы

Эпитаксиальный рост проводился на установке МПЭ „RIBER 32P“, оборудованной стандартными эффузионными ячейками для всех источников, за исключением мышьяка. В качестве источника мышьяка использовался крекинговый источник VAC-500 с клапаном, обеспечивающий в зависимости от температуры крекинговой зоны потоки четырех- или двухатомных молекул мышьяка. В данной работе использовались молекулы As₄. Перед началом роста каждой структуры проводились калибровки потоков с использованием датчика Байярда–Альперта. Контроль состояния ростовой поверхности осуществлялся *in-situ* с использованием системы дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ).

Особенности инициализации роста твердых растворов AlInSb на подложках GaAs детально описаны в работе [11]. Проведенная оптимизация начальной стадии и роста буферных слоев AlSb позволила на 3 порядка снизить концентрацию дефектов у поверхности слоев AlInSb, которая в исследуемых в данной работе образцах не превышала $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ (по данным просвечивающей электронной микроскопии).

Были выращены гетероструктуры с объемными слоями Al_xIn_{1-x}Sb толщиной $d_{\text{AlInSb}} \approx (1-3) \text{ мкм}$ с различным содержанием алюминия ($0 < x < 0.52$). Толщина буферного промежуточного слоя AlSb составляла величину $d_{\text{AlSb}} \approx 0.5 \text{ мкм}$. В ряде случаев для снижения плотности дефектов в слое AlInSb формировалась сверхрешетка (СР) AlInSb/InSb, содержащая 12 периодов с толщиной каждого слоя 3 нм.

Поток индия во всех ростовых процедурах оставался постоянным и соответствовал скорости роста 0.6 мкм/ч, а поток алюминия варьировался в зависимости от заданного состава твердого раствора Al_xIn_{1-x}Sb. Поток сурьмы при этом составлял величину, необходимую для поддержания Sb-обогащенных условий на поверхности роста и, как правило, соответствовал скорости роста $\sim 1 \text{ мкм/ч}$.

С учетом большой толщины эпитаксиальных слоев AlInSb и огромного рассогласования периодов решеток упругие напряжения во всех исследуемых структурах предполагались полностью релаксированными. Для подтверждения этого были проведены расчеты критических толщин для гетеросистемы AlInSb/AlSb/GaAs в рамках модели деформационного равновесия [12] и баланса энергий [13]. Установлено, что толщины эпитаксиальных слоев AlInSb исследуемых в данной работе, на несколько порядков величины превосходят критические значения (верхняя граница оценки критической толщины для Al_{0.5}In_{0.5}Sb на подложке GaAs составляет величину менее 15 Å, а для Al_{0.5}In_{0.5}Sb на буфере AlSb — менее 100 Å).

Для подтверждения предположения о полной релаксации упругих напряжений в слоях AlInSb в исследуемом диапазоне составов и толщин использовались результаты рентгено-дифракционных измерений, проводимых с использованием двухкристальной установки ДРОН-2.

Источником рентгеновского излучения служила медная трубка ($K\alpha_1 = 1.5406 \text{ Å}$). В качестве кристалла монохроматора использовался совершенный кристалл германия. Состав твердых растворов определялся методом количественного рентгенспектрального анализа с помощью микроанализатора CAMEBAX. Для определения толщины выращенных слоев по наблюдению поверхности скола в режиме вторичных и отраженных электронов, а также для визуализации дефектов на поверхности образцов использовался растровый электронный микроскоп CamScan Series 4-88 DV100. Данные по составу твердых растворов AlInSb использовались при анализе и моделировании кривых дифракционного отражения (КДО) в предположении либо псевдоморфного сопряжения фаз, либо полной релаксации упругих напряжений.

Оптические измерения проводились на фурье-спектрометре VERTEX 80 в диапазоне энергий от 0.05 до 1.24 эВ. Использовались сменные светоделители из KBr и CaF₂, а также два типа источников излучения — SiC глобар и вольфрам-галогеновая лампа. Детектирование интерферограмм проводилось штатным пироэлектрическим DLaTGS фотоприемником. Для учета интерференционных явлений в каждой точке образца измерялся как спектр пропускания, так и спектр отражения. Угол падения излучения был равен 11 градусам, что препятствовало зеркальному отражению света от поверхности образца в интерферометр Майкельсона. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные данные и их обработка

Типичная КДО представлена на рис. 1. Помимо пика от подложки GaAs (0 угл.с) на этой кривой присутствует пик, отстоящий от него на $\theta \approx -10\,500 \text{ угл.с}$ ($\Delta a/a \approx 9 \cdot 10^{-2}$) и обусловленный дифракцией от буферного слоя AlSb, а также пик, расположенный на $\theta \approx -14\,500 \text{ угл.с}$ и связанный с дифракцией от

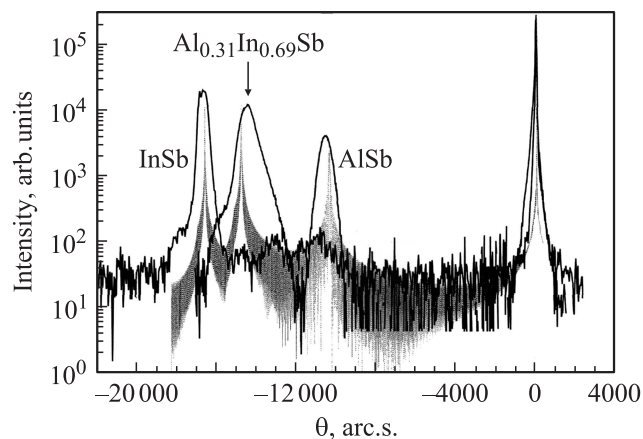


Рис. 1. КДО для AlInSb/AlSb/GaAs и InSb/GaAs гетероструктур, пунктиром показаны результаты моделирования в приближении полной релаксации упругих напряжений.

слоя $Al_{0.31}In_{0.69}Sb$. На этом же рисунке показана КДО бинарного слоя $InSb$, выращенного на подложке $GaAs$. Пик, обусловленный дифракцией от $InSb$, расположен на $\theta \approx -16\ 700$ угл. с. Помимо этих пиков на КДО гетероструктуры $InSb/GaAs$ видны также слабые максимумы, расположенные между пиком от подложки и слоя $InSb$, связанные с дифракцией от тонких буферных слоев $AlSb$ и $AlInSb$, которые никак специально не обозначены на рисунке.

Моделирование КДО (кривая показана на рис. 1 пунктиром) в рамках полукинематической теории показало, что экспериментально полученная кривая КДО обнаруживает хорошее совпадение с теоретической по положению дифракционных максимумов в предположении полной релаксации упругих напряжений. В случае полностью напряженной структуры дифракционные пики от слоя $Al_{0.31}In_{0.69}Sb$ и $InSb$ должны были бы быть расположены на $\theta \approx -26\ 700$ и $\theta \approx -30\ 700$ угл. с соответственно. Таким образом, результаты рентгенодифракционного анализа подтверждают вывод о практически полной релаксации напряжений для всех слоев исследуемых гетероструктур ($AlSb$, $InSb$ и твердых растворов $AlInSb$ во всем исследуемом диапазоне составов).

Благодаря относительно малой толщине эпитаксиальных слоев $Al_xIn_{1-x}Sb$ (от 1 до 3.3 мкм), интерференционные экстремумы в спектрах оптического отражения наблюдались практически во всем исследованном спектральном диапазоне (даже в области собственного поглощения твердого раствора). По положению экстремумов и значениям показателей преломления при известной длине волны [14] вычислялась толщина исследуемых слоев. Полученные значения толщины хорошо коррелировали с независимыми данными сканирующей электронной микроскопии.

На основе измеренных спектров пропускания $T(E)$ и отражения $R(E)$, а также полученных выше данных по толщине эпитаксиального слоя, вычислялись спектры поглощения $k_\omega(E)$. При этом учитывались как многократные отражения от задней поверхности подложки $GaAs$, так и от гетерограницы $Al_xIn_{1-x}Sb/AlSb$. Отражения от гетерограницы $AlSb/GaAs$ можно было не учитывать, поскольку показатели преломления этих бинарных соединений в рассматриваемом спектральном диапазоне отличаются слабо [14]. При вычислении $k_\omega(E)$ на основе $T(E)$ и $R(E)$ использовался метод определения оптических констант тонких поглощающих пленок на прозрачной подложке, изложенный в [15]. В результате из итоговых спектров поглощения полностью устранялись интерференционные экстремумы, осложняющие дальнейшую обработку экспериментальных данных.

4. Результаты и их обсуждение

Традиционно край поглощения прямозонных полупроводников описывается корневой зависимостью $\sqrt{E - E_g}$. В работе [10] было показано, что для целого ряда бинарных соединений $A^{III}B^V$ при удалении от E_g

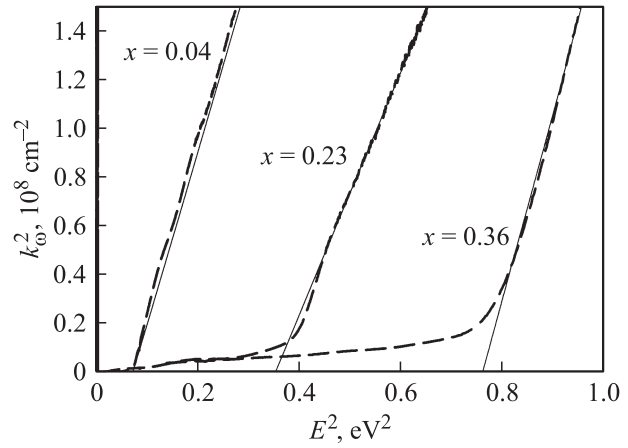


Рис. 2. Экспериментальные (пунктир) и расчетные (сплошные линии) спектры поглощения твердых растворов $Al_xIn_{1-x}Sb$, выращенных на $GaAs$ с буферным слоем $AlSb$.

спектр их собственного поглощения значительно лучше описывается зависимостью $\sqrt{E^2 - E_g^2}$. При этом в непосредственной близости к E_g приведенные выше зависимости совпадают с точностью до постоянного множителя. Действительно, при $E \approx E_g$ имеем $\sqrt{E^2 - E_g^2} \approx \sqrt{2E_g} \sqrt{E - E_g}$. Приведенная зависимость следует из модели Кейна и учитывает непараболичность зоны проводимости [16]. В этой связи полученные для $Al_xIn_{1-x}Sb$ спектры $k_\omega(E)$ целесообразно строить в координатах $k_\omega^2(E^2)$. На рис. 2 приведены типичные зависимости квадрата коэффициента поглощения от квадрата энергии в области собственного поглощения для трех твердых растворов $Al_xIn_{1-x}Sb$ с различными составами. В области малых энергий $E \approx 0.05 - 0.07$ эВ в спектрах поглощения наблюдались пики, соответствующие двухфононному поглощению в подложке $GaAs$ (на рис. 2 в квадратичном масштабе они практически сливаются с осью ординат). Край собственного поглощения исследованных твердых растворов хорошо аппроксимировался прямыми линиями, что подтверждает применимость зависимости $\sqrt{E^2 - E_g^2}$. При построении прямых в указанных координатах используется довольно протяженная часть экспериментального спектра. Это позволило исключить из рассмотрения область энергий, находящуюся непосредственно вблизи E_g , где определяющее значение могут играть хвосты плотности состояний, обусловленные наличием дефектов. Точки пересечения прямых линий с осью абсцисс дают значения E_g исследуемого твердого раствора.

На основе этих данных нами была получена зависимость ширины запрещенной зоны прямозонных твердых растворов $Al_xIn_{1-x}Sb$ от состава (рис. 3), определенного по результатам рентгеноспектрального микроанализа. Точность определения энергии была лучше 5 мэВ, а состав x измерялся с точностью 0.005. Относительно большое количество экспериментальных точек, в том числе для наиболее интересных составов в плане со-

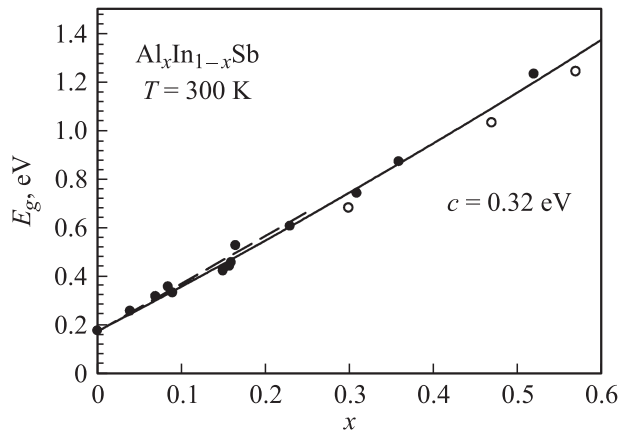


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$. Экспериментальные данные (точки), их аппроксимация по (1) (сплошная кривая), а также данные [6] (кружки) и зависимость $E_g(x)$ [9] (пунктирная линия).

здания гетероструктур с квантовыми ямами (значения x вблизи 0.09 и 0.16), позволило получить аналитическое выражение для $E_g(x)$ в виде квадратичной функции состава

$$E_g(\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}) = E_g(\text{InSb}) + [E_g(\text{AlSb}) - E_g(\text{InSb})]x - cx(1-x). \quad (1)$$

Энергия прямого Γ -перехода для непрямозонного AlSb была взята нами из [17] и составила $E_g(\text{AlSb}) = 2.300$ эВ. Измеренная при комнатной температуре величина $E_g(\text{InSb}) = 0.175 \pm 0.005$ эВ совпала с большинством литературных данных. Однако определенный в результате подгонки к нашим экспериментальным данным коэффициент нелинейности c составил 0.32 эВ, что отличается от ранее опубликованных значений.

В первой работе по исследованию оптических свойств поликристаллических образцов $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ [5] зависимость $E_g(x)$ аппроксимировалась линейной функцией. Хорошо совпадающая с ней более поздняя зависимость [9] была получена в слишком малом диапазоне составов, чтобы выявить ее нелинейность (для сравнения она показана на рис. 3 пунктирной линией). Таким образом, в этих работах предполагалось, что $c = 0$ эВ.

Как известно, коэффициент нелинейности c зависит от рассогласования постоянных решеток бинарных соединений, составляющих твердый раствор. Большое рассогласование (в случае AlSb и InSb — $\sim 5.1\%$) должно приводить к существенной деформации связей, т.е. к заметным флуктуациям электростатического потенциала (E_g), а значит и к ненулевой величине c . Однако единственное известное нам опубликованное значение коэффициента нелинейности, определенное в [6] ($c = 0.43$ эВ), вызывает сомнение из-за выбранного в упомянутой статье способа подготовки образцов. Выращенный объемный кристалл $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ на толщине

чуть большей 3 мм демонстрировал изменение состава почти на 60%, т.е. в каждом вырезанном из него образце толщиной 0.5 мм градиент концентрации достигал значения $\sim 10\%$, о чем свидетельствовало отмеченное в той же статье сильное уширение рентгеновских спектров. И хотя в указанной работе [6] использовался довольно точный метод измерения энергии критических точек — измерение электроотражения, систематическая ошибка в определении состава могла привести к сдвигу экспериментальных точек в область больших x (эти значения также приведены на рис. 3).

5. Заключение

Благодаря значительному прогрессу в технологии молекулярно-пучковой эпитаксии стало возможным выращивание на подложках GaAs эпитаксиальных слоев прямозонных твердых растворов $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ в широком диапазоне составов ($0 < x < 0.52$). Полученные слои обладали достаточно высоким структурным совершенством и однородностью по толщине, что позволило провести фундаментальные исследования края поглощения и уточнить зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$. При обработке экспериментальных данных учитывалась непараболичность зоны проводимости — явление, особенно важное для узкозонных полупроводников. В итоге было показано, что коэффициент нелинейности равен 0.32 эВ, что заметно меньше общепринятого значения, приведенного в справочной литературе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-02-01500, а также гранта президента РФ для молодых ученых — кандидатов наук (МК-3996.2011.8).

Список литературы

- [1] Asahi Kasei Corporation, <http://www.asahi-kasei.co.jp>.
- [2] T. Ashley, L. Buckle, S. Datta, M.T. Emeny, D.G. Hayes, K.P. Hilton, R. Jefferies, T. Martin, T.J. Phillips, D.J. Wallis, P.J. Wilding, R. Chau. *Electron. Lett.*, **43**, 777 (2007).
- [3] K.J. Goldammer, S.J. Chung, W.K. Liul, M.B. Santos, J.L. Hicks, S. Raymond, S.Q. Murphy. *J. Cryst. Growth* **201/202**, 753 (1999).
- [4] Landolt-Bornstein: *Numerical Data and Functional relationships in Science and Technology*, ed. by O. Madelung, M. Schulz, H. Wiess. (N.Y. Springer, 1982) v. **17a**, 336, 612.
- [5] Я. Агаев, Н.Г. Бекмедова. *ФТП*, **5**, 1523 (1971).
- [6] S. Isomura, F.G.D. Prat, J.C. Woolley. *Phys. Status. Solidi B*, **65**, 213 (1974).
- [7] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan. *J. Appl. Phys.*, **89**, 5831 (2001).
- [8] S. Adachi. *Properties of semiconductor alloys. Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (WILEY, 2009) 166.
- [9] N. Dai, F. Brown, R.E. Doezema, S.J. Chung, K.J. Goldammer, M.B. Santos. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3132 (1998).
- [10] А.Н. Пихтин, Х.Х. Хезази. *ФТП*, **43**, 1301 (2009).
- [11] А.Н. Семенов, Б.Я. Мельцер, В.А. Соловьев, Т.А. Комиссарова, А.А. Ситникова, Д.А. Кириленко, А.М. Надточий, Т.В. Попова, П.С. Копьев, С.В. Иванов. *ФТП*, **45**, 1379(2011).

- [12] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee. J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
- [13] R. People, J.C. Bean. Appl. Phys. Lett., **47**, 322 (1985).
- [14] А.Н. Пихтин, А.Д. Яськов. ФТП, **22**, 969 (1988).
- [15] А.В. Раков. *Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур* (М., Сов. Радио, 1975).
- [16] P.K. Chakraborty, L.J. Singh, K.P. Ghatak. J. Appl. Phys., **95**, 5311 (2004).
- [17] A. Joullie, B. Girault, A.M. Joullie, A. Zien-Eddine. Phys. Rev. B, **25**, 7830 (1982).

Редактор Л.В. Беляков

Optical properties of $Al_xIn_{1-x}Sb$ alloy epilayers

*O.S. Komkov**, *A.N. Semenov†*, *D.D. Firsov**,
B.Ya. Meltser†, *V.A. Solov'ev†*, *T.V. Popova†*,
*A.N. Pikhtin**, *S.V. Ivanov†*

* Saint-Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

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

Abstract We report on optical studies of unstrained $Al_xIn_{1-x}Sb$ narrow-gap semiconductor alloy layers grown by molecular beam epitaxy on semi-insulating GaAs substrates, using an AlSb buffer layer. The alloy composition was varied in the range $x = 0-0.52$ and detected by the electron probe microanalysis. The energy gap value E_g was determined by a fundamental absorption edge, taking into account the conduction band non-parabolicity. The refined bowing parameter of the $E_g(x)$ dependence for $Al_xIn_{1-x}Sb$ alloys has been found to be of 0.32 eV, i.e. by 0.11 eV less than the generally accepted value.