

06

## Исследование свойств слоев узкозонных (0.3–0.48 eV) твердых растворов $A^3B^5$ , полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений

© В.И. Васильев, Г.С. Гагис, Р.В. Лёвин, А.Г. Дерягин,  
В.И. Кучинский, Б.В. Пушный

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: galina.gagis@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 ноября 2011 г.

Исследованы процессы эпитаксиального роста узкозонных (с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 0.3\text{--}0.48\text{ eV}$ ) твердых растворов GaInAsSb и InAsPSb на подложках InAs методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при пониженном давлении (76 Торр). Показано, что при выбранных условиях выращивания слои InAsPSb обладают высоким кристаллическим совершенством, твердые растворы  $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}$  и  $InAs_yP_zSb_{1-y-z}$  имеют составы, близкие к InAs ( $0.86 < x < 0.93$ ,  $0.62 < y < 0.9$ ,  $0.17 < z < 0.26$ ), и демонстрируют фотолюминесценцию при комнатной температуре.

Для изготовления активных областей оптоэлектронных устройств среднего инфракрасного диапазона ( $1.7\text{--}5\ \mu\text{m}$ ) могут быть использованы твердые растворы  $A^3B^5$ , содержащие сурьму и изопериодичные с подложками InAs или GaSb. В настоящее время двойные гетероструктуры для приборов спектрального диапазона  $3.4\text{--}5\ \mu\text{m}$ , как правило, изготавливаются на подложках InAs, при этом в качестве активных областей источников излучения обычно используются InAs и InAsSb [1] либо сверхрешетки, образованные слоями напряженных тройных твердых растворов InAsSb, InAsP, InGaAs [2]. Для ограничивающих слоев чаще всего используют твердые растворы InAsPSb. Тройные твердые растворы InAsSb не имеют согласования с InAs, поэтому для бездефектного сопряжения таких активных областей с ограничивающими слоями InAsPSb ограничивающие слои должны быть согласованы с InAsSb, чтобы обеспечить такое согласование, на

подложке выращивается градиентный слой с переменным параметром решетки [3].

Привлекательными материалами для изготовления активных областей приборных структур спектрального диапазона  $3.4\text{--}5\ \mu\text{m}$  могут быть узкозонные четверные твердые растворы, поскольку они позволяют получать слои, согласованные с подложкой по параметру решетки. Твердые растворы  $\text{InAsPSb}$ , изопериодичные с подложкой  $\text{InAs}$ , охватывают при комнатной температуре диапазон ширин запрещенных зон  $0.35\text{--}0.6\ \text{eV}$ , что соответствует спектральному диапазону  $2.1\text{--}3.6\ \mu\text{m}$ . Твердые растворы  $\text{GaInAsSb}$ , изопериодичные с  $\text{InAs}$ , при комнатной температуре охватывают диапазон ширин запрещенных зон  $0.25\text{--}0.68\ \text{eV}$ , что соответствует спектральному диапазону  $1.8\text{--}5\ \mu\text{m}$ . В работе [4] твердые растворы  $\text{GaInAsSb}$  были использованы для изготовления активных областей светодиодов, излучающих на длине волны  $3.7\ \mu\text{m}$ .

В настоящее время актуальна разработка технологий изготовления материалов  $\text{A}^3\text{B}^5$  методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС), поскольку этот метод широко применяется для промышленного производства приборных структур. Одним из параметров, характеризующих процесс ГФЭМОС, является отношение суммы парциальных давлений соединений с элементами пятой группы к таковой для соединений с элементами третьей группы —  $V/III$ .

Широко распространены установки ГФЭМОС, позволяющие проводить эпитаксиальные процессы только при атмосферном давлении. На подобных установках в широком диапазоне составов получены твердые растворы  $\text{InAsPSb}$  на подложках  $\text{InAs}$  при  $V/III = 100$  [5] и  $\text{GaInAsSb}$  на  $\text{GaSb}$  при  $V/III = 0.8\text{--}5$  [6]. Сообщается и о других значениях  $V/III$  для твердых растворов  $\text{InAsPSb}$ , получаемых при атмосферном давлении:  $V/III = 10.3$  для  $\text{InAs}_{0.65}\text{P}_{0.24}\text{Sb}_{0.11}$  [7] и  $V/III = 40$  для  $\text{InAs}_{0.27}\text{P}_{0.5}\text{Sb}_{0.23}$  [8,9].

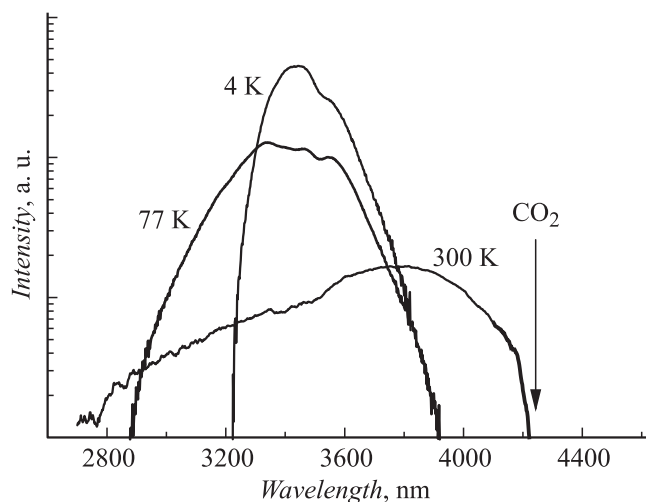
ГФЭМОС при пониженном давлении позволяет улучшить качество получаемых эпитаксиальных слоев за счет повышения равномерности распределения компонентов по площади, а также за счет снижения вероятности протекания паразитных реакций с образованием аддуктов, о чем говорится в работе [10], где сообщается о получении качественных слоев твердых растворов  $\text{GaInAsP}$  на подложках  $\text{InP}$  во всем диапазоне составов твердых растворов, изопериодических с  $\text{InP}$ . Кроме того, при ГФЭМОС при пониженном давлении снижается расход гидридов и

металлорганических соединений, формирующих эпитаксиальные слои. Важным преимуществом ГФЭМОС при пониженном давлении является более высокая скорость замены газовых смесей, из которых происходит осаждение эпитаксиальных слоев, что позволяет получать более резкие гетерограницы при эпитаксии многослойных гетероструктур.

В литературных источниках главным образом упоминается получение при пониженном давлении материалов InAsPSb [3] и GaInAsSb [11] с ширинами запрещенных зон в диапазоне 0.5–0.6 eV.

Для изготовления активных областей оптоэлектронных устройств спектрального диапазона 3.4–5  $\mu\text{m}$  требуются узкозонные ( $E_g \approx 0.25\text{--}0.4\text{ eV}$ ) твердые растворы  $A^3B^5$  с содержанием As более 0.8 и In более 0.85 в подрешетках элементов соответствующих групп. Литературные данные по изготовлению обладающих такими значениями  $E_g$  четверных твердых растворов InAsPSb и GaInAsSb методом ГФЭМОС при пониженном давлении нами обнаружены не были.

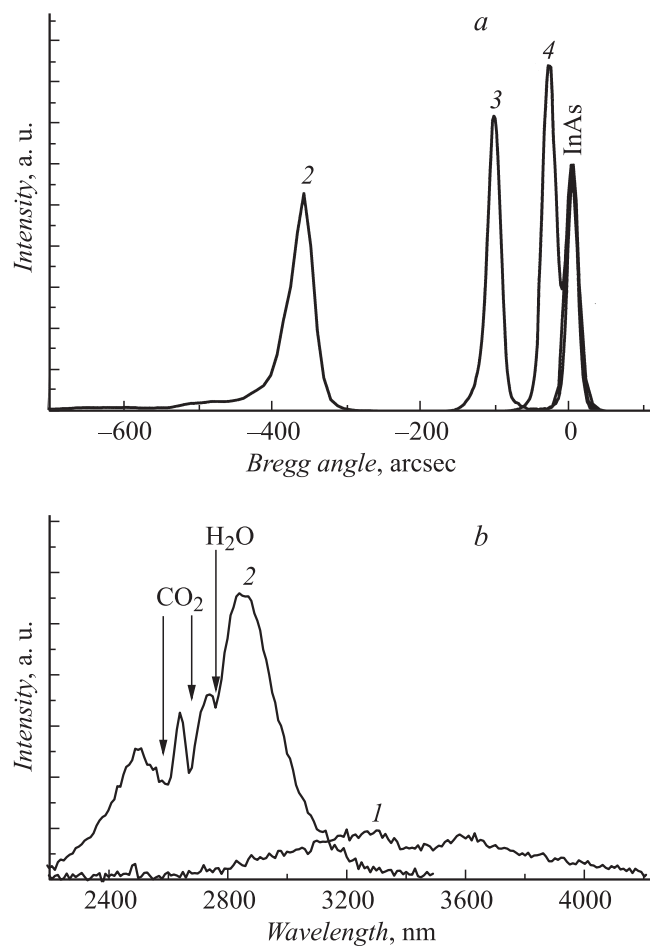
В данной работе эпитаксиальные слои четверных узкозонных твердых растворов  $A^3B^5$  ( $E_g \approx 0.3\text{--}0.48\text{ eV}$ ) были получены методом ГФЭМОС на установке AIX200 с горизонтальным реактором при давлении 76 Торг и температуре 600°C в атмосфере водорода. Слои InAsPSb выращивались при V/III = 5.3–21.2, GaInAsSb — при V/III = 3.6–4. В процессах эпитаксиального роста использовались подложки InAs(100). В качестве источников элементов третьей группы использовались триэтилгаллий (TEGa) и триметилиндий (TMIn); пятой — триметилсурьма (TMSb), 10%-ный арсин ( $\text{AsH}_3$ ) в водороде и фосфин ( $\text{PH}_3$ ). С целью предотвращения испарения мышьяка с подложек InAs во время нагрева реактора перед эпитаксиальным процессом, при температуре выше 200°C подавался стабилизирующий поток арсина, парциальное давление которого составляло  $2.76 \cdot 10^{-2}$  Торг. Такой же поток арсина подавался после эпитаксиального процесса до тех пор, пока температура в реакторе не снижалась до 250°C. Общий поток газовой смеси (водород + компоненты) через реактор во время эпитаксиального роста составлял 5.5 l/min. Эпитаксиальное осаждение осуществлялось в течение 30 min, толщины полученных слоев составляли 1.5–2  $\mu\text{m}$ . Состав полученных образцов измерялся при помощи рентгеновского микроанализатора „Самебах“ фирмы Самеса (относительная погрешность измерения мольной доли химического элемента в твердом растворе составляет 2%. Спектры фотолюминесценции (ФЛ)



**Рис. 1.** Спектры ФЛ образца  $\text{Ga}_{0.14}\text{In}_{0.86}\text{As}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}/\text{InAs}(100)$  при разных температурах.

исследовались на установке с гелиевым криостатом замкнутого цикла, который позволяет проводить измерения при температурах от 4 до 350 К. Возбуждение осуществлялось полупроводниковым лазером с рабочей длиной волны 980 нм и регулируемой мощностью 100–360 мВт. Оптический сигнал регистрировался с использованием светосильного спектрометра СДЛ-1 и охлаждаемого фотосопротивления на основе материала Hg–Cd–Te фирмы „Hamamatsu“. Кривые дифракционного отражения (КДО) снимались при помощи рентгеновского дифрактометра D8 DISCOVER. Морфология поверхности образцов исследовалась при помощи сканирующего электронного микроскопа Camscan.

На рис. 1 показаны спектры ФЛ одного из полученных образцов GaInAsSb. В табл. 1 указаны составы, полуширины (анг. full width at half maximum — FWHM) для пиков слоев на КДО и для пиков спектров ФЛ и несоответствия параметров решетки (НПР) для образцов, полученных в данной работе (76 Torr), а также для образца GaInAsSb с близким составом, полученного в [6]. У всех полученных в настоящей работе образцов GaInAsSb наблюдалась интенсивная ФЛ при комнатной температуре на длинах волн 3.6–3.9  $\mu\text{m}$ .



**Рис. 2.** КДО (а) и ФЛ при 300 К (b) для образцов InAsPSb/InAs, приведенных в табл. 2.

При получении твердых растворов InAsPSb методом ГФЭМОС парциальные давления TmIn, AsH<sub>3</sub> и TmSb были фиксированы, парциальное давление PH<sub>3</sub> менялось. Величина НПР эпитаксиальных слоев InAsPSb и подложки InAs зависела от состава осаждаемого твердого раствора. С уменьшением величины НПР между слоем InAsPSb и

**Таблица 1.** Сравнение свойств твердых растворов GaInAsSb и InAsPSb, полученных при атмосферном [5,6] и пониженном до 76 Торр (данная работа) давлении

Давление в реакторе	Образец	КДО		FWHM пиков ФЛ при 300 К, eV
		FWHM пика слоя, arcsec	НПП	
Атмосферное [6]	$\text{Ga}_{0.16}\text{In}_{0.84}\text{As}_{0.81}\text{Sb}_{0.19}/\text{GaSb}$	2300	$\sim 10^{-2}$	—
76 Торр	$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{InAs}$ $0.86 \leq x \leq 0.93, y = 0.9$	70–166	$(-1.55-3.78) \cdot 10^{-3}$	0.05–0.06
Атмосферное [5]	$\text{InAs}_{0.46}\text{P}_{0.37}\text{Sb}_{0.17}/\text{InAs}$	36	$-4.2 \cdot 10^{-4}$	0.05
76 Торр	(3) $\text{InAs}_{0.62}\text{P}_{0.25}\text{Sb}_{0.13}/\text{InAs}$	19	$8.29 \cdot 10^{-4}$	0.05

**Таблица 2.** Свойства полученных образцов InAsPSb/InAs(100)

Номер образца	$P_{\text{PH3}}$ , Торр	Состав	V/III	НПП	FWHM пиков КДО, arcsec		FWHM пиков ФЛ при 300 К, eV
					подложки	слоя	
1	0.08	$\text{InAs}_{0.68}\text{P}_{0.17}\text{Sb}_{0.15}$	5.3	$6.36 \cdot 10^{-3}$	58	59	0.10
2	0.28	$\text{InAs}_{0.64}\text{P}_{0.23}\text{Sb}_{0.13}$	12.2	$2.94 \cdot 10^{-3}$	18	30	0.06
3	0.44	$\text{InAs}_{0.62}\text{P}_{0.25}\text{Sb}_{0.13}$	18.2	$8.29 \cdot 10^{-4}$	15	19	0.05
4	0.53	$\text{InAs}_{0.62}\text{P}_{0.26}\text{Sb}_{0.12}$	21.2	$2.3 \cdot 10^{-4}$	14	18	0.05

подложкой InAs, на КДО наблюдалось сужение FWHM пика слоя и возрастание его интенсивности по сравнению с интенсивностью пика от подложки (рис. 2, a). Также с уменьшением НПП происходило сужение FWHM и возрастание интенсивности пиков ФЛ InAsPSb (рис. 2, b). Визуально поверхности полученных слоев были зеркально-гладкими, при помощи сканирующего электронного микроскопа различался рельеф,

типичный для качественных эпитаксиальных слоев с величинами НПР  $2 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$ , который был более выражен у образцов с большими значениями НПР и менее выражен в случае меньших значений НПР. Свойства полученных образцов InAsPSb приведены в табл. 2, сравнение их со свойствами образцов InAsPSb, полученных в [5] при атмосферном давлении приведено в табл. 1.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения методом ГФЭМОС при пониженном давлении на подложках InAs узкозонных материалов  $\text{InAs}_y\text{P}_z\text{Sb}_{1-y-z}$  высокого и  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Ab}_{1-y}$  удовлетворительного качества с составами, близкими к InAs ( $0.86 \leq x \leq 1$ ,  $0.61 \leq y \leq 0.9$ ,  $0 \leq z \leq 0.26$ ). Полученные образцы демонстрируют лучшие структурные характеристики, чем у аналогичных материалов, полученных в [5,6] при атмосферном давлении, и интенсивную ФЛ при 300 К и могут быть использованы в качестве активных областей оптоэлектронных устройств спектрального диапазона  $2.8 - 3.9 \mu\text{m}$ .

Авторы работы выражают свою глубокую благодарность коллегам из ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН: группе диодных оптопар (MIRDOG) за содействие в проведении экспериментов, сотрудникам лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники за снятие КДО и измерение состава полученных образцов и группе сканирующего электронного микроскопа (SEM) за исследование морфологии поверхностей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 09-08-00574-а.

## Список литературы

- [1] Wu D., Lane B., Mohseni H., Diaz J., Razeghi M. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. N 9. P. 1194–1196.
- [2] Biefeld R.M., Allerman A.A., Kurtz S.R. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2002. V. 13. P. 649–657.
- [3] Lane B., Wu D., Rybowski A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. N 4. P. 443–445.
- [4] Закгейм А.Л., Зотова Н.В., Ильинская Н.Д. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 4. С. 531–536.
- [5] Duncan W.J., Ali A.S.M., Marsh E.M., Spudens P.C. // J. Cryst. Growth. 1994. V. 143. P. 155–161.

- [6] *Ning Y., Zhou T., Zhang B. et al.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 1998. V. 9. P. 121–125.
- [7] *Аверкиев Н.С., Астахова А.П., Гребеницкова Е.Н. и др.* // *ФТП.* 2009. Т. 43. В. 1. С. 124–127.
- [8] *Гребеницкова Е.А., Зотова Н.В., Кижяев С.С. и др.* // *ЖТФ.* 2001. Т. 71. В. 9. С. 58–60.
- [9] *Зотова Н.В., Кижяев С.С., Молчанов С.С. и др.* // *ФТП.* 2003. Т. 37. В. 8. С. 980–984.
- [10] *Duchemin J.P., Hirtz J.P., Razeghi M. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 1981. V. 55. P. 64–73.
- [11] *Wang C.A., Choi H.K., Oakley D.C., Charache G.W.* // *J. Cryst. Growth.* 1998. V. 195. P. 346–355.