

УДК 621.315.592

КРАЙ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$

Абдулаев М. А., Гореленок А. Т., Кохановский С. И.,
Макушенко Ю. М., Пуляевский Д. В., Сейян Р. П.,
Штенгель К. Э.

При 2 К исследован край поглощения слоев $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, выращенных жидкофазной эпитаксией на подложках InP при $x \approx 0.47$. Анализ расщепления экситонной структуры на краю поглощения позволяет разделить вклады в деформацию рассогласования решеток слоя и подложки $\Delta a/a_0$, изменений состава по x , различного термического расширения подложки и слоя, и собственно ростовых напряжений. Это дает возможность точно установить значение запрещенного зазора ϵ_g^0 (2 К) = 815.1 ± 0.1 мэВ для состава $x^* = 0.468$ с совпадающими при 295 К параметрами решеток слоя и подложки, рассчитать величины зазора и деформаций при комнатной температуре при различных составах $x \approx x^*$.

1. Тройное полупроводниковое соединение из системы $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ при $x = 0.47$ хорошо выращивается эпитаксиально на подложках из InP из-за совпадения постоянных решетки, обладает краем поглощения, соответствующим $\lambda \approx 1.5 - 1.7$ мкм, и высокой подвижностью электронов при комнатной температуре. Это делает его перспективным материалом для оптоэлектроники, высокочастотной микроэлектроники и интегральной оптики. Естественно то большое внимание, которое в последнее время уделяется различными авторами изучению фундаментальных свойств этого материала, в частности краевой люминесценции [1-5] и края поглощения [6].

Однако полученные данные весьма неоднозначны, что объясняется применением материала, выращенного различными методами, с различными, часто довольно высокими концентрациями носителей заряда, колебаниями состава по x и напряжениями, неизбежно возникающими при изготовлении по ряду причин. Возможным является также влияние ряда специфических эффектов, связанных с флуктуациями состава.

2. Нами было выполнено комплексное исследование слоев $n\text{-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ с толщиной $d = 2 - 5$ мкм и относительно низкой концентрацией активной примеси: $N_D = N_A$ составляла $6 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при x , близком к 0.47. Подвижность электронов достигала $\mu \approx 6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К, что позволяет отнести исследованные слои к числу наиболее высококачественных среди изучавшихся до настоящего времени. Слои были получены жидкофазной эпитаксией. При изготовлении образцов применялось введение в жидкую фазу различных РЭЭ при концентрациях $0.004 - 0.03$ ат%. Рассогласование решеток в направлении нормали к подложке $\Delta a_{\perp} = a_{\text{InGaAs}} - a_{\text{InP}}$ измерялось при комнатной температуре рентгеновским дифрактометром.

Мы исследовали край поглощения, а также люминесценцию слоев при 2 К, при этом слои либо находились на подложке InP, либо стравливались с нее и исследовались в свободном виде. Люминесценция возбуждалась гелий-неоновым лазером при $\lambda = 1.15$ мкм и твердотельным лазером на АИГ: Nd^{3+} ($\lambda = 1.06$ мкм). Поглощение измерялось германиевым фотодетектором при освещении монохроматическим пучком света на выходе дифракционного монохроматора МДР-2.

3. Край поглощения типичного образца $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ изображен на рис. 1, а. Мы видим кривую с двумя максимумами или максимумом и «ступень-

кой», типичную для экситонного края поглощения в одноосно деформированном кристалле [7]. Известно, что в случае алмазоподобных полупроводников деформация, связанная с различным расширением (сжатием) тонкого слоя и подложки, для некоторых кристаллографических осей вполне аналогична случаю одноосной деформации кристалла (см., например, [8]). Соответствующие энергии связи экситона R_+ и R_- для двух валентных зон, вырождение которых при $k=0$ снимается деформацией, легко рассчитываются. Сложение энергий

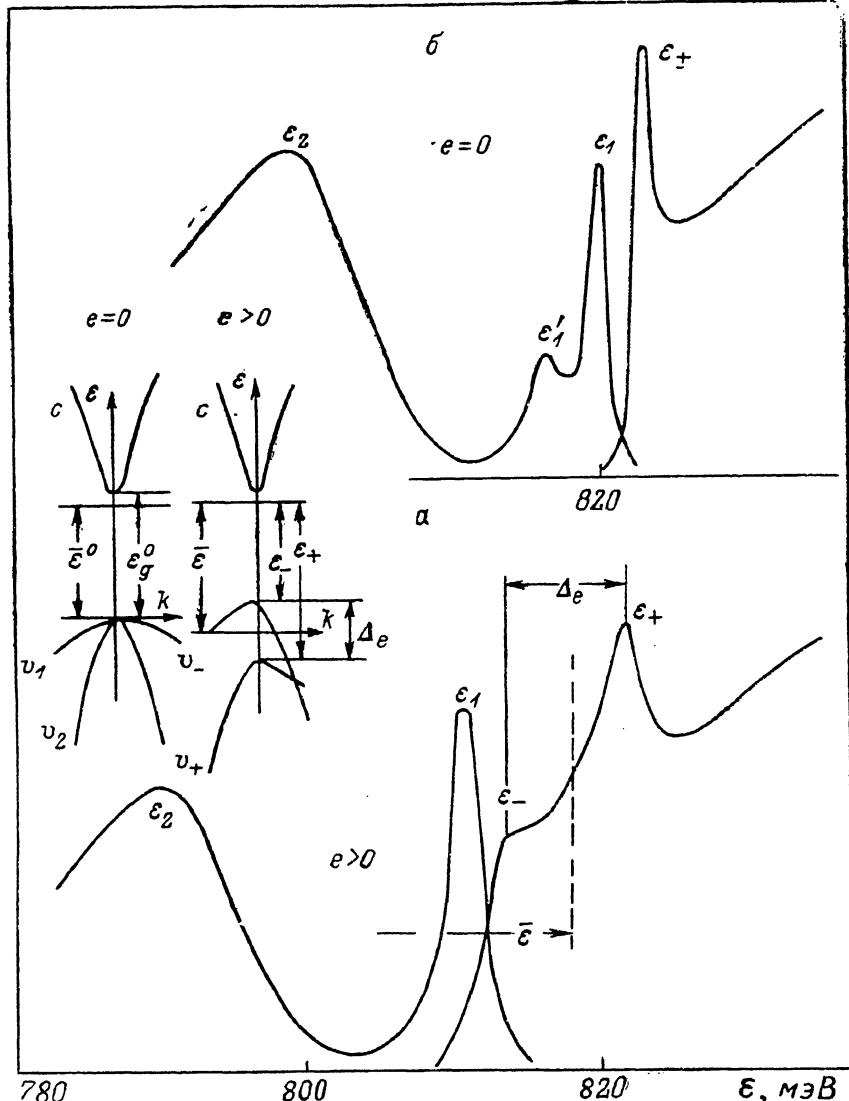


Рис. 1. Вид спектров края поглощения и фотолюминесценции кристаллов $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ при $x \approx 0.47$ ($T = 2$ К).

a — слой на подложке из InP, *b* — без подложки. Обозначения — в тексте и на зонной диаграмме (см. вставку).

связи R_{\pm} с энергией, соответствующей максимумам поглощения ϵ_{\pm} , дает энергетические зазоры для деформированного кристалла (см. вставку на рис. 1). Стравливание подложки приводит к виду края поглощения с одним максимумом, соответствующим основному состоянию экситона $n=1$ (рис. 1, *b*).

На рис. 1, *a*, *b* приведен также спектр низкотемпературной краевой люминесценции (НКЛ), снятый на тех же образцах. Наблюдаются главным образом два максимума НКЛ ϵ_1 и ϵ_2 ; наиболее коротковолновый ϵ_1 близок к экситонному максимуму поглощения, но смешен к меньшим энергиям. Более длинноволно-

ый отстает от первого на величину ~ 20 мэВ. Принципиальным моментом является непостоянство длинноволнового смещения максимума поглощения ϵ_1 относительно ближайшего экситонного максимума поглощения ϵ_- , возможно, связанное с флуктуациями потенциала краев зон; величина $\delta = \epsilon_- - \epsilon_1$ находится для наших образцов в пределах $0 \div 5$ мэВ. В некоторых образцах коротковолновая линия довольно узка и не превышает по полуширине $\Delta\epsilon_{0.5} \approx 2.5$ мэВ. В таких образцах наблюдается еще одна, более слабая линия ϵ'_1 , обычно возгорающаяся при стравливании подложки.

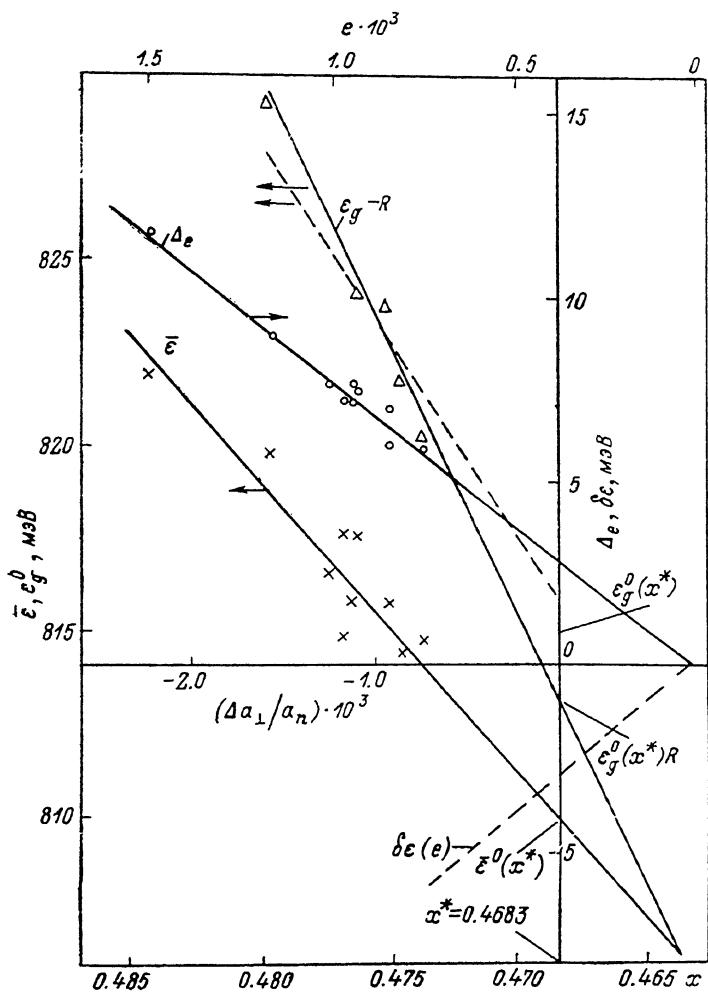


Рис. 2. Зависимости Δ_ϵ , $\bar{\epsilon}$ и $\epsilon_g^0 - R$ от $\Delta a_\perp/a_n$, ϵ и x для $In_{1-x}Ga_xAs$ ($x \approx 0.47$, $T = 2$ К).

Экспериментальные точки: Δ — $\epsilon_g^0 - R$ для слоев, снятых с подложки ($c \approx 0$), о и \times — для расщепления Δ_ϵ и средней энергии $\bar{\epsilon}$ экситонных максимумов слоя на подложке соответственно. Штриховая прямая — расчет по (11), пунктир — теоретическая зависимость для $\delta \epsilon(e)$ при $D_d^0 - D_d^0 = -7.88$ эВ [1*]. Прямые для Δ_ϵ и $\epsilon_g^0 - R$ проведены по методу наименьших квадратов, прямая для $\bar{\epsilon}$ вычислена по экспериментальным данным (см. текст). Шкалы по ϵ и x подогнаны к шкале $\Delta a_\perp/a_n$ с использованием (5) — (7).

На рис. 2 приведена зависимость расщепления $\Delta_\epsilon = \epsilon_+ - \epsilon_-$ и средней энергии максимумов поглощения $\bar{\epsilon} = (\epsilon_+ + \epsilon_-)/2$ от относительного рассогласования решеток слоя и подложки $\Delta a_\perp/a_n$, ($a_n \equiv a_{InP}$). Точки, относящиеся к различным образцам, для Δ_ϵ и $\bar{\epsilon}$ ложатся в подобные зависимости; эти величины практически линейно растут с увеличением $|\Delta a_\perp/a_n|$, однако для $\bar{\epsilon}$ характерен больший разброс точек. На снятых с подложки образцах не видно следов значительной деформации, расщепление в спектрах отсутствует. Небольшой прогиб, наблюдающийся на отдельных образцах, соответствует радиусу изгиба $r = 10 \div 15$ мм.

4. Интерпретация края поглощения вполне однозначна. Мы наблюдаем экситоны, связанные с двумя валентными подзонами, вырожденными при $k=0$ в отсутствие деформации. Их спектр описывается следующим выражением [8]:

$$\varepsilon_{\text{max}}^{\text{max}} = \varepsilon_g^0(x, T) + (D_d^c - D_d^s) \sum_i e_{ii} \pm$$

$$\pm [(3/4) \sqrt{(D_u^2/2) \sum_{ij} (e_{ii} - e_{ij})^2 + 3D_u'^2 \sum_{ij} e_{ij}^2} - R_{\pm}(e)]. \quad (1)$$

Здесь $D_d^{c,s}$, D_u , D_u' — константы деформационного потенциала ($D_d^c - D_d^s = -a$, $D_u = -3b/2$ и $D_u' = -d\sqrt{3}/2$ в обозначениях Бира и Пикуса [9]), e_{ij} — компоненты тензора деформации. Энергии связи $R_{\pm}(e)$ для экситонов, связанных с валентными зонами v_+ и v_- , представляющими собой сплюснутый и вытянутый эллисоиды вращения, определяются в первом приближении приведенными эффективными массами $3(\mu_{\text{exc}}^{\pm})^{-1} = (\mu_{\parallel}^{\pm})^{-1} + 2(\mu_{\perp}^{\pm})^{-1}$, где $\mu_{\parallel, \perp}^{\pm}$ — продольная и поперечная приведенные массы: $(\mu_{\parallel, \perp}^{\pm})^{-1} = m_e^{*\pm-1} + (m_{hh}^{*\pm})^{-1}$. В свою очередь, продольная и поперечная дырочные массы даются для деформации вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ как [9] $m/m_{\parallel}^* = \gamma_1 \mp 2\gamma_2$ и $m/m_{\perp}^* = \gamma_1 \pm \gamma_2$. Выполнения расчеты, нетрудно убедиться в том, что в этом приближении энергии связи равны $R_+ \approx R_-$ и не зависят от деформации e :

$$R_{\pm} = e^4/2\hbar^2 \kappa_0^2 (m_e^{*\pm-1} + \gamma_1/m). \quad (2)$$

Для параметров $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ из [10] энергия связи составит $R_{\pm} = 2.05$ мэВ. В случае отсутствия деформаций в образовании экситона участвуют легкая (m_{lh}^*) и тяжелая (m_{hh}^*) дырки одновременно. Энергия связи, согласно [8], составит

$$R_0 \approx (e^4/2\hbar^2 \kappa_0^2) (4m_{hh}^* \gamma_1 + 5\mu_{\perp}^* \gamma_2). \quad (3)$$

Здесь $\mu_{l,h}$ — приведенные массы электрона с тяжелой (h) и легкой (l) дырками. Диэлектрическая проницаемость $\kappa_0 = 13.7$ для расчетов энергий связи определялась как среднее между InAs ($\kappa_0 = 14.74$) и GaAs ($\kappa_0 = 12.56$). Применяя $m/m_c^* = 0.041$, $m/m_{lh}^* = 0.47$, $m/m_{hh}^* = 0.05$ [10], получаем $R_0 = 2.11$ мэВ. Полный учет реальной структуры зон в рамках теории возмущений приведет к добавке δR_0 , которая не превысит $\delta R_0/R_0 \leq 2\%$ (см. [8]). Таким образом, с достаточной для наших целей точностью можно считать $R_0 = R_{\pm} = 2.1$ мэВ.

В большинстве работ [1-5] главным образом анализировались данные люминесценции. Однако обнаруженные нами непостоянство сдвига коротковолнового максимума НКЛ относительно края поглощения, а также отсутствие в спектрах второго максимума НКЛ, соответствующего зоне v_+ , вынуждают нас обращаться исключительно к спектрам края поглощения. Отметим лишь, что положения коротковолнового максимума НКЛ, измеренные с лицевой и тыльной сторон образца (через подложку), различались только в отдельных случаях, но не более чем на 1 мэВ. Это соответствует неоднородности состава $\Delta x < 10^{-3}$.

При вычислении расщепления Δ_e и «среднего» запрещенного зазора $\tilde{\epsilon}(e)$ из данных по поглощению учтем, что при растяжении слоя в плоскости $\langle 100 \rangle$ деформированную кубическую решетку характеризуют $e_{xx} = e_{yy} = e$, $e_{zz} = -\lambda e$, $e_{xy} = e_{xz} = e_{yz} = 0$. Параметр $\lambda_{100} = 2c_{12}/c_{11}$, где c_{ij} — компоненты тензора упругой жесткости. Тогда из (1) следует

$$\begin{aligned} \varepsilon_{(100)}^{\text{max}} &= \varepsilon_g^0(x, T) + (D_d^c - D_d^s)(2 - \lambda)e \pm (2/3)|D_u| |e| (1 + \lambda) - \\ &- R_0 \approx \varepsilon_g^0(x^*, T) - R_0 + \delta \epsilon(x - x^*) + \tilde{\epsilon}(e) \pm \Delta_e/2. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $x^* = 0.4683$ соответствует точному составу, при котором, согласно закону Вегарда, при росте на InP реализуется полное совпадение периодов идентичности и деформация отсутствует.¹ При отклонениях от x^* упругая деформация описывается как $e = -\Delta a/a$:

$$\Delta a/a \approx \Delta a/a_{\text{II}} = 6.901 \cdot 10^{-2} (0.4683 - x). \quad (5)$$

¹ Для вычисления x^* использованы справочные данные для комнатной температуры (спр. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. М.: Наука, 1979).

Первые три члена в (4) от деформации не зависят. В то же время два последних члена практически (в пределах зависимости от x констант деформационного потенциала и компонент тензора упругой жесткости) не зависят от состава. В интересующей нас области $|(x-x^*)/x^*| \leq 10^{-2}$ отсутствует зависимость энергии связи R_0 и от состава, и от деформации. Таким образом, если энергетический вклад деформации в значение $\bar{\epsilon} = \epsilon_g(x^*, T) - R_0 + \delta\epsilon(x-x^*) + \delta\epsilon(e)$ независимо экспериментально не выделяется, то Δ , вполне резонно считать мерой реально действующей упругой деформации.

Учтем при этом, что используемая нами величина $\Delta a_{\perp}^{295 K}$ связана с $\Delta a/a_n$ для свободного кристалла как

$$\Delta a/a_n = (\Delta a_{\perp}/a_n)(1+\lambda)^{-1}. \quad (6)$$

Для $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ в плоскости (100), применяя значения c_{ij} [11], мы получим $\lambda_{(001)}=1.002$, откуда следует $(\Delta a/a_n) \approx 0.5 (\Delta a_{\perp}/a_n)$. Приведенные на рис. 2 данные для Δ_e хорошо аппроксимируются линейной зависимостью

$$\Delta_e = -(7.7 \pm 0.6)[0.5(\Delta a_{\perp}/a_n) - (3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}]. \quad (7)$$

Величину в квадратных скобках можно рассматривать как действующую деформацию $e=0.5(\Delta a_{\perp}/a_n)-(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$. Не зависящий от Δa_{\perp} член в выражении для e следует отнести к дополнительным деформациям, связанным с неоднородностями и дефектами слоя, вносимым в процессе роста, e_p , а также к деформациям e_r , возникающим при охлаждении из-за различия коэффициентов термического расширения слоя (α_r^{ex}) и подложки (α_r^n).

Ростовые напряжения могут оказаться, в частности, следствием вкрапления соединений РЗЭ, присутствующих в жидкой фазе. Независимо от природы они соответствуют изгибу образца после снятия с подложки $e_p \approx (d/2r)$ и для наших образцов составляют $e_p \approx -0.1 \cdot 10^{-3}$.

Температурные деформации e_r можно оценить как

$$e_r = \int_{T_1}^{T_2} [\alpha_r^{ex}(T) - \alpha_r^n(T)] dT \approx \Delta T \Delta z_r, \quad (8)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$ — интервал температур, Δz_r — разность коэффициентов, которую можно применить в (8), если в исследуемом интервале эта разность остается постоянной. Последнее справедливо для интервала $77 \div 900$ К [12, 13]. Несколько завышенный результат, воспользуемся $\Delta \alpha_r$, ($\alpha_r^n = 4.67 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$, $\alpha_r^{ex} = -5.66 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$ [12]) для всего интервала — от температуры наших оптических измерений T_{opt} (2 К) до температуры синтеза T_c (913 К). Тогда e_r составит $e_r \approx -6 \cdot 10^{-4}$ для интервалов $T_c - 295$ К и $e_r'' = -3 \cdot 10^{-4}$ для 295 К — T_{opt} . Сравнивая с экспериментальным $e_0 = -(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$, мы видим, что $e_0 \approx e_p + e_r$.

Коэффициент в (7) должен соответствовать $-2(2/3)D_n(1+\lambda)$, что дает возможность получить из эксперимента сдвиговую константу деформационного потенциала $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ $D_n = 2.9 \pm 0.2$ эВ. Это значение несколько превышает величину 2.62 эВ, полученную линейной интерполяцией в [11]. Использование других констант деформационного потенциала $D_d^c - D_d^n = 7.88$ эВ [11], полученных аналогично, приводит к зависимости $\delta\epsilon(e)$, обратной наблюдаемой экспериментально (рис. 2): $\epsilon(e)$ не растет, а уменьшается с увеличением e . Это означает, что имеет место существенно более крутая падающая зависимость ϵ от состава x , соответствующего измеренным Δa_{\perp} . Пользуясь (5) для выражения x через Δa_{\perp} , запишем $\bar{\epsilon}$ в виде

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_g(x^*, 0) - R_0 + \left[(D_d^c - D_d^n) \frac{2-\lambda}{1+\lambda} - 7.237 \frac{\partial \epsilon_g^0}{\partial x} \Big|_{x^*} \right] \frac{\Delta a_{\perp}}{a_n} + (D_d^c - D_d^n)(2-\lambda)e_0. \quad (9)$$

Зависимость $\epsilon_g^0(x)$ принято искать как

$$\epsilon_g^0(x) = \epsilon_g^0 InAs + (\epsilon_g^0 GaAs - \epsilon_g^0 InAs)x - c(1-x)x. \quad (10)$$

Используя наиболее точные значения ϵ_g^0 в $\text{InAs} = 0.418$ и ϵ_g^0 в $\text{GaAs} = 1.5191$ эВ из [8] и вычислив коэффициент $c = 0.466$ по экспериментальным данным снятых с подложки образцов ($e \approx 0$), получим

$$\epsilon_g^0(x) = 0.418 + 0.635x + 0.466x^2. \quad (11)$$

Кривую по (11) приводим на рис. 2 наряду с экспериментальными точками. Видно, что в окрестностях $x = x^*$ вполне оправдано линейное приближение $\epsilon_g^0(x)$, однако экспериментальный наклон $d\epsilon_g^0/dx$ здесь более пологий, чем наклон, определенный по (10), (11). Это значит, что параболическое приближение типа (10) недопустимо, и для получения точных значений $\epsilon_g^0(x^*)$ или же интерполяций в более широких пределах необходимы члены более высокого порядка по x . Полученный результат свидетельствует о необходимости осторожного использования линейно интерполированных значений энергетических констант.

Прямая, соответствующая экспериментальным точкам для $\epsilon^0(x) = \epsilon_g^0(x) - R_0$, имеет параметры

$$\epsilon^0(x)|_{x^*} = 813 \pm 1 - (10.3 \pm 0.7) \Delta a_\perp/a_\parallel = 813 \pm 1 - (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^3 (x - x^*) \text{ мэВ}. \quad (12)$$

Линейно экстраполированное по (12) значение $\epsilon_g^0(x^*) = 815.1 \pm 1$ мэВ заметно отличается от известных $\epsilon_g^0(x^*)$ (811 [2], 818 [4], 821.5 [6], 822 мэВ [14]). Отсечка для $\bar{\epsilon}$ должна проходить ниже на $(D_d^c - D_d^v)(2 - \lambda)e_0$, что для констант деформационного потенциала из [11] составит $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ эВ. Определив таким образом точку $\bar{\epsilon}(x^*) = 810$ мэВ, проведем через нее прямую, пересекающуюся с $\epsilon^0(x^*) - R$ при $e \approx 0$. Такая прямая хорошо проходит через экспериментальные точки для $\bar{\epsilon}$ и имеет наклон, менее чем на 20 % превышающий следующий из (12) и констант деформационного потенциала из [11]. Точка пересечения при $e \approx 0$ соответствует $\epsilon^0(x) \approx 806$ мэВ и реализуется, если $(\Delta a_\perp/a_\parallel) = 7 \cdot 10^{-4}$ или $x = 0.4635$. Для комнатной температуры это произойдет, по-видимому, для $(\Delta a_\perp/a_\parallel) \approx 2 \times 10^{-4}$ или $x = 0.4668$. Учитывая зависимость $\epsilon_g(T)$ [6], для $e \approx 0$ нетрудно получить $\epsilon_g(295 \text{ K}) \approx 744.5$ мэВ, а при $x = x^*$ $\epsilon_g = 746.5$, $\bar{\epsilon} = 745.7$, $\Delta_e = 0.8$ мэВ.

Выполненное нами разделение вкладов различных источников деформации, а также использование данных о положении максимума экситонного поглощения, а не люминесценции, дают основание считать полученные данные наиболее достоверными.

Л и т е р а т у р а

- [1] Chen Y. S., Kim O. K. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. N 12. P. 7392–7396.
- [2] Goetz K.-H., Bimberg D., Jurgensen H., Selders J., Solomonov A. V., Glinskii G. F., Razeghi M. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 8. P. 4543–4552.
- [3] Balatacharaya P. K., Rao M. V., Tsai M.-J. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 9. P. 5096–5102.
- [4] Penna A. F. S., Shah J., Giovanni A. E., Dentai A. G. // Sol. St. Commun. 1984. V. 51. N 4. P. 217–220.
- [5] Swaminathan V., Stall R. A., Macrander A. T., Wunder R. J. // J. Vac. Techn. 1985. V. B3. N 6. P. 1631–1636.
- [6] Zielinski E., Schweizer H., Straubel K., Eisele H., Weimann G. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 6. P. 1631–1636.
- [7] Абдуллаев М. А., Агасян В. Т., Сейсян Р. П. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 11. С. 2217–2224.
- [8] Сейсян Р. П. Спектроскопия диамагнитных экситонов. М., 1984. 272 с.
- [9] Бир Г. Л., Чикус Г. Е. Симметрия и деформационные дефекты в полупроводниках. М., 1973. 584 с.
- [10] Alavi K., Aggarwall R. L., Groves S. H. // Phys. Rev. 1980. V. B21. N 3. P. 1311–1315.
- [11] Kuo C. P., Vong S. K., Cohen R. M., Stringfellow G. B. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. N 12. P. 5428–5432.
- [12] Bisaro R., Merenda P., Pearsall T. R. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. N 1. P. 100–102.
- [13] Берт Н. А., Гореленок А. Т., Конников С. Г., Уманский В. Е., Усиков А. С. // ЖТФ. 1981. Т. 51. В. 5. С. 1018–1020.
- [14] Towe E. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 7. P. 5136–5139.