

09

**Фазовое расслоение в твердых растворах AlGaAsSb/GaSb**

© Р.В. Левин, Т.Б. Попова, А.С. Власов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lev.vregroup@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 18 сентября 2024 г.

Принято к публикации 23 сентября 2024 г.

Методом МОС-гидридной эпитаксии получены слои твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  на подложках GaSb. Исследовались три серии образцов с  $x = 0.2, 0.27$  и  $0.45$  и различным содержанием  $y$ , обеспечивающим как положительное, так и отрицательное согласование с подложкой. Анализ спектров рамановского рассеяния показал наличие эффектов фазового расслоения как по элементам V группы (Sb–As), так и по элементам III группы, обнаружена тенденция к преимущественному связыванию атомов As и Al.

**Ключевые слова:** МОС-гидридная эпитаксия, рамановское рассеяние, AlGaAsSb, фазовое расслоение.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.03.59812.20103

При разработке современных приборов, таких как термофотоэлектрические преобразователи или некоторые типы лавинных фотодиодов и лазеров, иногда возникает необходимость использования материалов из семейства GaSb [1–6]. В этом случае возникает потребность моделирования зонной структуры прибора и использования материалов с разной шириной запрещенной зоны. В системе материалов GaSb в качестве широкозонных выступает группа твердых растворов AlGaSb. В отличие от соединений GaAs–AlAs, у которых предельное рассогласование параметров решетки  $\Delta a/a$  составляет  $\sim 0.14\%$ , в паре GaSb–AlSb эта величина достигает  $0.72\%$ , что может ощутимо сказываться на качестве слоев из-за появления дислокаций несоответствия. Для компенсации напряжений и уменьшения параметра решетки наиболее оптимальным вариантом представляется использование мышьяка, т. е. создание четырехкомпонентных твердых растворов. Однако, несмотря на то что использование четырех компонентов позволяет добиваться идеального согласования по параметру решетки, применение таких твердых растворов ограничено. Зачастую исследователям приходится прибегать к использованию цифровых и даже позиционно-случайных твердых растворов (в первую очередь при росте составов из зоны несмешиваемости) [3–5]. В настоящей работе представлены результаты исследований твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  (с диапазоном составов, обеспечивающим ширину запрещенной зоны  $0.72\text{--}1.4\text{ eV}$ , далее AlGaAsSb) методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Были исследованы слои как с отрицательным (параметр решетки слоя меньше, чем у подложки), так и с положительным (наоборот) рассогласованием.

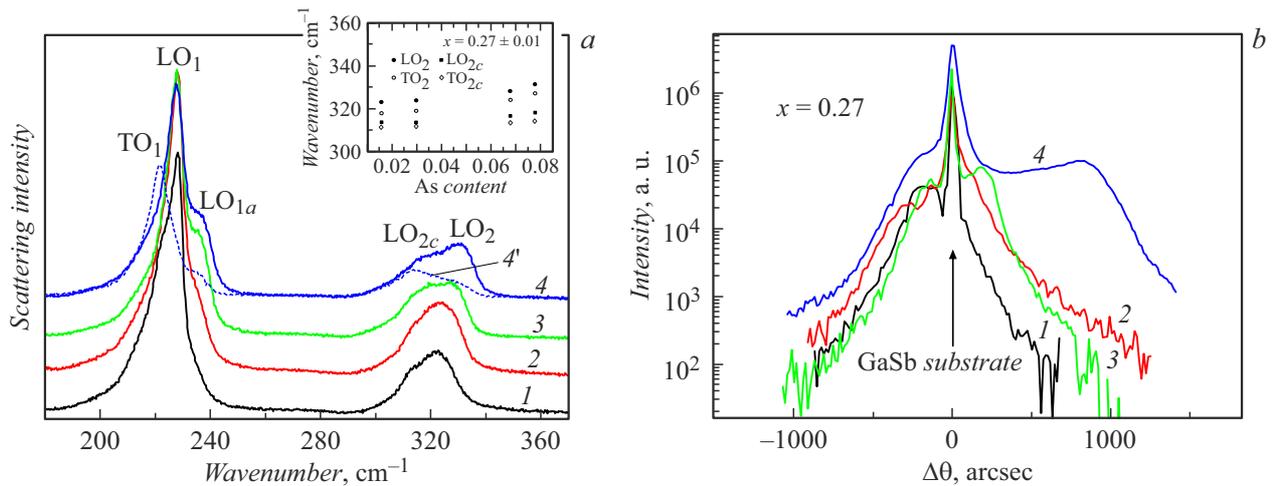
Твердые растворы AlGaAsSb выращивались методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (методом МОС-гидридной эпитаксии) на подложках GaSb (100) при температуре  $600^\circ\text{C}$  и давлении в реакторе 100 mbar. Суммарный поток  $\text{H}_2$  через реактор

составлял  $5.5\text{ l/min}$ . В качестве источника мышьяка был использован арсин ( $\text{AsH}_3$ ), сурьмы — триметилсурьма (TMSb), галлия — триэтилгаллий (TEGa), алюминия — триметилалюминий (TMAI). Основная причина применения в экспериментах TMSb вместо стибина ( $\text{SbH}_3$ ) связана с плохой стабильностью последнего, который при хранении со временем разлагается.

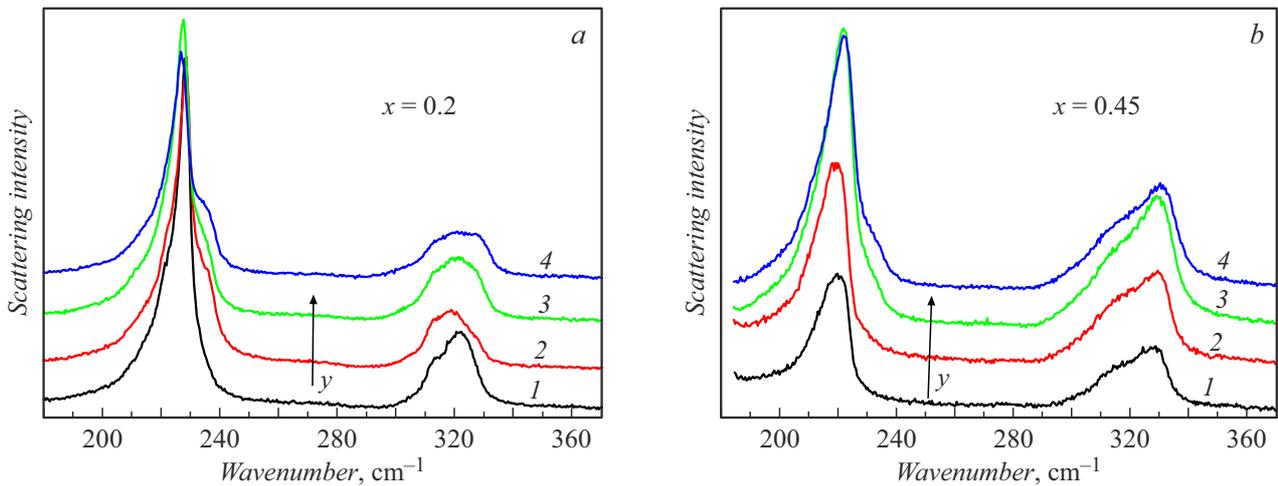
При росте твердых растворов AlGaAsSb соотношение молярных потоков источников элементов V и III групп в газовой фазе было равно 2, а доля потоков источников Al и As в потоках III и V групп менялась в диапазоне  $0.1\text{--}0.9$  (Al) и  $0\text{--}0.02$  (As).

На основе зависимости скорости роста от концентрации TMAI в газовой фазе (соотношение V/III поддерживалось на уровне 2 за счет изменения потоков TEGa, отношение  $\text{AsH}_3/(\text{AsH}_3 + \text{TMSb}) = 0.016$  поддерживалось постоянным) было установлено, что увеличение молярной доли TMAI приводило к снижению скорости роста, при этом концентрация As в твердой фазе возрастала. Толщина слоев составляла не менее  $0.7\text{--}1.2\ \mu\text{m}$ .

На рис. 1, а (линии 4, 4') представлены спектры рамановского рассеяния образца  $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}_{0.078}\text{Sb}_{0.922}$ . Спектры измерены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с плоскости роста (001) в поляризации  $z(xy)z$  ( $x \parallel [100]$ ,  $y \parallel [010]$ ) (линия 4) и со скола — плоскость (110) — в поляризации  $z(x'x')z$  ( $x' \parallel [001]$ ) (линия 4') с пространственным разрешением не хуже  $1.5\ \mu\text{m}$  (объектив с увеличением  $80\times$ ). Для возбуждения использовался одночастотный лазер с полосой излучения  $532\text{ nm}$ . Согласно правилам отбора, спектры рассеяния должны содержать продольные колебания в первом случае и поперечные во втором. В спектре рассеяния присутствуют моды GaSb-типа с частотами  $222$  и  $227\text{ cm}^{-1}$ , обозначенные индексом 1. В области  $300\text{--}340\text{ cm}^{-1}$  можно видеть колебания, связанные с атомами Al. При этом хорошо видно присутствие двух полос в данной области. Расщепление полосы  $\text{LO}_2$  (появление дополнительной полосы, обозначенной



**Рис. 1.** Спектры рамановского рассеяния (a) и дифракционные кривые качания (b) для серии образцов  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  с  $x = 0.27 \pm 0.01$ ,  $y = 0.007$  (1), 0.03 (2), 0.068 (3) и 0.078 (4, 4'). На вставке показана дисперсия фононных мод в области частот колебаний Al–Sb(As).



**Рис. 2.** Спектры рамановского рассеяния слоев  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  с  $x = 0.2$ ,  $y = 0.008$  (1), 0.024 (2), 0.036 (3), 0.066 (4) (a) и  $x = 0.45$ ,  $y = 0.017$  (1), 0.048 (2), 0.083 (3), 0.118 (4) (b).

индексом  $2c$ ) наблюдалось для всех изученных в настоящей работе составов, а также для тройных твердых растворов AlGaSb [7,8].

На первый взгляд может показаться, что такое поведение вызвано нарушением правил отбора и вкладом поперечных мод в рассеяние, однако, с одной стороны, можно наблюдать четкое сохранение правил отбора моды GaSb, а также существенную (более чем 1:10) поляризацию сигнала рассеяния, а с другой — анализ спектров с разложением по составляющим на функции Лоренца показывает, что в указанном диапазоне присутствуют два продольных и два поперечных колебания и частота поперечных колебаний всегда оказывается ниже частоты продольных (вставка на рис. 1). Учитывая, что двухмодовое поведение характерно как для четверных (AlGaAsSb), так и для тройных (AlGaSb) твердых растворов, можно предположить, что колебание с меньшей

частотой является локализованным продольным колебанием AlSb типа  $\text{LO}_{2c}$ .

При увеличении содержания As в твердом растворе можно отметить следующие изменения (рис. 1, a). На высокочастотном склоне моды  $\text{LO}_1$  появляется дополнительная мода с частотой  $234\text{--}238\text{ cm}^{-1}$  (мода  $\text{LO}_{1a}$ ), которую можно отнести к колебаниям GaAs-типа [9–11]. При этом положение основной моды  $\text{LO}_1$  остается неизменным. Небольшие смещения положения максимума коррелируют с изменением содержания Al в твердом растворе ( $x = 0.27 \pm 0.01$ ). В области частот колебаний Al–Sb наблюдается заметный сдвиг частоты колебаний моды  $\text{LO}_2$ . Частота колебаний моды  $\text{LO}_{2c}$  также увеличивается, но в существенно меньшем диапазоне.

Таким образом, можно сделать предположение, что в твердых растворах AlGaAsSb наблюдается фазовое расслоение, при котором происходит сегрегация атомов V

группы (Sb и As). Подобно твердым растворам GaAsSb и GaInAsSb (в области составов, близких к GaSb) происходит образование двух фаз: обедненной и обогащенной атомами As, которые условно можно обозначить как AlGaSb и AlGaAs (здесь мы предполагаем, что обе фазы твердых растворов содержат все четыре компонента, но имеют тенденцию к расслоению в сторону указанных тройных соединений, далее фазы I и II). Основная фаза (фаза I) остается близкой к тройному соединению AlGaSb, что может объяснять слабую дисперсию моды LO<sub>1</sub>. Образование двух фаз также видно в дифракции рентгеновских лучей (рис. 1, *b*). Рентгенодифракционные исследования выполнялись на установке ДРОН-2 (монокроматор Ge (001), CuK<sub>α1</sub>, λ = 0.154 nm, щели 1 μm) в симметричной геометрии. На рисунке представлены дифракционные кривые качания серии образцов с содержанием Al  $x = 0.27$ . Даже при минимальной концентрации As видно наличие двух фаз в твердом растворе. При увеличении концентрации As происходит сдвиг параметра решетки фазы II в сторону уменьшения, тогда как параметр решетки фазы I меняется слабо.

Похожее поведение наблюдалось для других исследованных составов с содержанием Al  $x = 0.2$  и  $0.45$  и содержанием As  $y = 0.007–0.067$  и  $0.017–0.118$  соответственно. На рис. 2 приведена серия спектров рамановского рассеяния для указанных твердых растворов. Видно, что тенденции, описанные для  $x = 0.27$ , сохраняются вне зависимости от содержания Al.

Помимо всего перечисленного выше можно обратить внимание на поведение полос, очевидно связанных с атомами As. Дисперсия полосы LO<sub>2</sub> оказывается в 2.5 раза больше, чем дисперсия полосы LO<sub>1a</sub>. Такое поведение является нестандартным. В тройных твердых растворах это соотношение составляет 1.16 для AlGaAs и 0.94 для AlGaSb, т.е. существенная разница в дисперсии двух фононных мод не соответствует ожидаемому поведению. То же самое можно сказать про относительный прирост интенсивности. Особенно наглядно это видно для серии спектров твердых растворов, приведенных на рис. 2, *b*, на котором представлена серия образцов с максимальной вариацией состава по количеству Al в твердой фазе: практически весь прирост интенсивности наблюдается в полосе LO<sub>2</sub>. Это может свидетельствовать в пользу гипотезы, что фазовое расслоение происходит не только среди элементов V группы, но также и среди элементов III группы с преимущественным образованием связей типа Al–As: чем больше концентрация атомов Al в зоне роста (состав твердого раствора), тем более вероятным оказывается связывание атомов мышьяка именно с атомами Al. Вероятным объяснением данного эффекта может быть различие в энергиях образования связей, из которых энергия образования связи Al–As является наиболее высокой, что в совокупности с эффектом локального фазового расслоения по V группе приводит к появлению фазы, обогащенной атомами как мышьяка, так и алюминия.

Таким образом, проведены исследования роста четверных твердых растворов Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1–*x*</sub>As<sub>*y*</sub>Sb<sub>1–*y*</sub> ( $x = 0.2, 0.27,$

$0.45, y = 0.007–0.118$ ), выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии. Показана высокая чувствительность метода рамановской спектроскопии к обнаружению фазового расслоения в четверных твердых растворах AlGaAsSb. Показано стремление этих твердых растворов к фазовому расслоению с сегрегацией компонентов в сторону Al(Ga)As и AlGaSb при росте в указанных условиях.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.M.A. Gamel, H.J. Lee, W.E. Suliza, W.A. Rashid, P.J. Ker, L.K. Yau, M.A. Hannan, Md.Z. Jamaludin, *Materials*, **14** (17), 4944 (2021). DOI: 10.3390/ma14174944
- [2] Sh. Chen, Y. Guo, Q. Pan, Y. Shuai, *Int. J. Extrem. Manuf.*, **6** (2), 022009 (2024). DOI: 10.1088/2631-7990/ad1dca
- [3] S. Lee, S.H. Kodati, B. Guo, A.H. Jones, M. Schwartz, M. Winslow, C.H. Grein, T.J. Ronningen, J.C. Campbell, S. Krishna, *Appl. Phys. Lett.*, **118** (8), 081106 (2021). DOI: 10.1063/5.0035571
- [4] S. Lee, X. Jin, H. Jung, H. Lewis, Y. Liu, B. Guo, S.H. Kodati, M. Schwartz, C. Grein, T.J. Ronningen, J.P.R. David, J.C. Campbell, S. Krishna, *Optica*, **10** (2), 147 (2023). DOI: 10.1364/OPTICA.476963
- [5] S. Lee, B. Guo, S.H. Kodati, H. Jung, M. Schwartz, A.H. Jones, M. Winslow, C.H. Grein, T.J. Ronningen, J.C. Campbell, S. Krishna, *Appl. Phys. Lett.*, **120** (7), 071101 (2022). DOI: 10.1063/5.0067408
- [6] L. Monge-Bartolome, T. Cerba, D.A. Díaz-Thomas, M. Bahriz, M.R. Calvo, G. Boissier, Th. Baron, J.-B. Rodriguez, L. Cerutti, E. Tournié, *Opt. Express*, **28** (14), 20785 (2020). DOI: 10.1364/OE.397164
- [7] D.H. Jaw, D.S. Cao, G.B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.*, **69** (4), 2552 (1991). DOI: 10.1063/1.348697
- [8] S.G. Choi, S.K. Srivastava, C.J. Palmstrøm, *AIP Conf. Proc.*, **772**, 125 (2005). DOI: 10.1063/1.1994025
- [9] A.S. Vlasov, R.V. Levin, *Vib. Spectrosc.*, **123**, 103451 (2022). DOI: 10.1016/j.vibspec.2022.103451
- [10] D.H. Jaw, Y.T. Cherng, G.B. Stringfellow, *J. Appl. Phys.*, **66** (5), 1965 (1989). DOI: 10.1063/1.344333
- [11] J. Díaz-Reyes, J.G. Mendoza-Álvarez, P. Rodríguez-Fragoso, M. Galván-Arellano, E. López-Cruz, J.L. Herrera-Pérez, *Vib. Spectrosc.*, **68**, 109 (2013). DOI: 10.1016/j.vibspec.2013.05.016