

УДК 538.911

МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ ТВЁРДОГО РАСТВОРА InAsSb : ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА НА СОСТАВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ

© Е. А. Емельянов, М. О. Петрушков, М. А. Путято,
И. Д. Лошкарев, А. В. Васев, Б. Р. Семягин, В. В. Преображенский

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: e2a@isp.nsc.ru*

Экспериментально исследовано влияние скорости роста (плотности потока атомов In) на состав твёрдых растворов $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ (100) при молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием потоков молекул As_2 и Sb_4 . Установлено, что увеличение скорости роста при постоянном значении доли молекул As_2 и Sb_4 в потоке молекул группы V и неизменном отношении потока атомов индия к суммарному потоку молекул элементов группы V приводит к уменьшению доли мышьяка в твёрдом растворе. Показано, что скорость роста является самостоятельным параметром процесса молекулярно-лучевой эпитаксии, определяющим состав твёрдых растворов $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$. Предложен механизм формирования состава твёрдого раствора, объясняющий роль скорости роста.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, твёрдые растворы $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, скорость роста, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.15372/AUT20200507

Введение. Твёрдые растворы соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ позволяют значительно расширить круг задач, решаемых методом зонной инженерии при создании фотоприёмников, работающих в различных областях спектра электромагнитного излучения.

Особый интерес сегодня вызывают фотоприёмники среднего и дальнего ИК-диапазонов на основе напряжённых короткопериодных сверхрешёток (НКСП) $\text{InAs}/\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, которые в ряде применений могут конкурировать с фотоприёмниками на основе твёрдых растворов CdHgTe [1]. Состав твёрдого раствора и толщины отдельных слоёв НКСП определяют спектральную область работы фотоприёмника. В настоящее время гетероструктуры приборного качества для таких фотоприёмников могут быть получены только методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [2].

При выращивании НКСП гетероструктур методом МЛЭ решается ряд взаимосогласованных задач: получение заданного состава твёрдого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ при обеспечении требуемого качества отдельных слоёв гетероструктуры и высокого совершенства гетерограниц между ними. Сложность нахождения согласованного решения обусловлена тем, что на состав твёрдого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ оказывают влияние температура роста (T_s), величины и соотношения молекулярных потоков, а также молекулярные формы элементов в этих потоках [3–5]. При выборе условий роста для формирования отдельных слоёв НКСП с заданными свойствами и совершенными гетерограницами между ними ключевым параметром является скорость роста (V_g).

В литературе есть данные о влиянии V_g на состав твёрдых растворов $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ [6] и $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ [7]. Однако сделать однозначный вывод о степени и характере влияния V_g на состав твёрдых растворов на основании экспериментальных данных, представленных в этих работах, нельзя, так как при изменении скорости роста не сохранялось постоянным отношение потоков атомов третьей (J_{III}) и молекул пятой (J_{V}) групп. Это связано

с тем, что в методе МЛЭ V_g однозначно задаётся J_{III} . Но изменение плотности потока атомов третьей группы ведёт к изменению другого важного параметра процесса МЛЭ — отношения J_{III}/J_V , которое отражает эффективность встраивания молекул пятой группы. Величины J_{III}/J_V и T_s определяют сверхструктурное состояние поверхности, а также состав и плотность адсорбционных слоёв, которые, в свою очередь, оказывают влияние на процесс формирования состава твёрдого раствора в подрешётке пятой группы, т. е. изменение J_{III} ведёт к изменению двух важных параметров процесса МЛЭ, которые могут оказывать влияние на состав эпитаксиальной плёнки: V_g и отношение J_{III}/J_V в потоке. Важно знать, какова роль каждого из этих параметров в процессе формирования состава твёрдого раствора в подрешётке пятой группы.

Для описания состояния поверхностей полупроводников (материалов) $A^{III}B^V$ как функции T_s , J_V и J_{III} используют фазовые диаграммы поверхности. На них в координатах $\ln(J_V) - 1/T_s$ обозначены области существования поверхностных структур (ПС), разделённые линиями переходов между ПС [8]. На динамических фазовых диаграммах показаны области существования ПС в условиях роста. Линии динамической фазовой диаграммы имеют два чётко выраженных участка: крутой участок в области высоких температур роста и пологий участок в области более низких температур роста. Вдоль пологой ветви значение J_{III}/J_V асимптотически стремится к максимально возможному значению коэффициента встраивания молекул при МЛЭ для данной ПС. В таких условиях состояние поверхности оказывается крайне чувствительным к отношению J_{III}/J_V . Поэтому для поддержания требуемого состояния поверхности при изменении скорости роста необходимо сохранять неизменным значение данного параметра. В области высоких температур граница существования ПС асимптотически стремится к линии статической фазовой диаграммы. Влияние отношения J_{III}/J_V на состояние поверхности выражено слабо по сравнению с областью более низких значений T_s . Существует и переходная область, в которой в близких долях реализуются оба механизма контроля состояния поверхности при $T_s = \text{const}$. Но в любом случае при МЛЭ твёрдого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ не учитывать влияние отношения J_{III}/J_V на состояние поверхности нельзя, особенно в области относительно невысоких значений T_s , которые являются предпочтительными для выращивания твёрдого раствора.

В представленной работе были проведены эксперименты по определению влияния скорости роста на состав твёрдого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ при МЛЭ с использованием потока молекул As_2 и Sb_4 . При изменении J_{In} поддерживались неизменными значения отношений $(J_{\text{Sb}_4}/J_{\text{As}_2})$ и $J_{In}/(J_{\text{Sb}_4} + J_{\text{As}_2})$.

Целью данной работы являлось определение влияния скорости роста на состав твёрдого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ при МЛЭ.

Эксперимент. Эксперименты выполнены на модернизированной установке МЛЭ «Штат». Плёнки твёрдых растворов $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ выращивались на подложках $\text{GaAs}(001)$ из потоков молекул As_2 , Sb_4 и атомов In . Поток As_2 формировался источником вентильного типа с зоной крекинга. Потоки In и Sb_4 формировались тигельными источниками с заслонками. Плотность потоков молекул элементов пятой группы определялась с помощью ионизационного манометрического преобразователя типа Байярда — Альперта, который помещался во время измерения на позицию подложки [9]. Для калибровки показаний преобразователя при измерении абсолютной величины потока мышьяка использовалась фазовая диаграмма поверхности $\text{GaAs}(001)$ [10]. Процедура калибровки осуществлялась по методике, описанной в работе [11]. Калибровка преобразователя по потоку Sb_4 проводилась по методике, представленной в [12]. Плотность потока атомов In определялась по скорости роста $\text{InAs}(001)$, измеренной по осцилляциям зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов на отражение в отдельном эксперименте. Подложка для выращивания структур закреплялась к танталовому носителю с помощью индия. Управление температурой подложки осуществлялось по показаниям термопары, размещённой в

Таблица 1

Параметры роста и состав выращенных образцов

Образец	V_g , МС/с	J_{In} , $см^{-2} \cdot с^{-1}$	J_{As} , $см^{-2} \cdot с^{-1}$	J_{Sb} , $см^{-2} \cdot с^{-1}$	$J_{In}/(J_{Sb} + J_{As})$	J_{Sb}/J_{As}	x
St 1	2	$9,4 \cdot 10^{14}$	$3,7 \cdot 10^{14}$	10^{15}	0,67	2,7	0,278
St 2	1	$4,4 \cdot 10^{14}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	$5,6 \cdot 10^{14}$	0,59	2,7	0,326
St 3	0,5	$2,3 \cdot 10^{14}$	10^{14}	$2,8 \cdot 10^{14}$	0,59	2,8	0,332
St 4	0,25	$1,1 \cdot 10^{14}$	$5,9 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	0,53	2,6	0,443

нагревательном элементе манипулятора (прямой тепловой контакт термопары с образцом отсутствовал). Калибровка термопары выполнялась по температурам переходов между поверхностными сверхструктурами с $(4 \times 4) \rightarrow (2 \times 4)$ ($395 \text{ }^\circ\text{C}$) и $(2 \times 4) \rightarrow (3 \times 1)$ ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) на поверхности GaAs(100) в условиях отсутствия падающих потоков [9]. Толщина выращенных плёнок $InAs_xSb_{1-x}$ 500 нм. Состав твёрдого раствора определялся методом рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения. Запись кривых дифракционного отражения осуществлялась на двухкристальном рентгеновском дифрактометре высокого разрешения с германиевым кристаллом-монохроматором в положении симметричного отражения (004) и выходной щелью коллиматора размером 0,1 мм в плоскости дифракции.

Была выращена серия из четырёх образцов при $T_s = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ и различных V_g — 0,25, 0,5, 1 и 2 монослоя в секунду (МС/с). Образцы выращивались при постоянных отношениях потоков пятой группы к третьей в атомарном выражении $J_{In}/(J_{Sb} + J_{As}) \sim \text{const}$ и между потоками пятой группы $J_{Sb}/J_{As} \sim \text{const}$ (табл. 1).

Результаты и обсуждение. В табл. 1 приведены данные по условиям выращивания образцов твёрдого раствора и по полученной доле мышьяка x в них. Точность поддержания отношения J_{Sb}/J_{As} от образца к образцу составляла $\pm 3,7 \%$, а отношение $J_{In}/(J_{Sb} + J_{As})$ равнялось $\pm 13,3 \%$. Доля мышьяка x в твёрдом растворе уменьшилась в 1,6 раза при увеличении скорости роста от 0,25 до 2 МС/с (рис. 1). Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что скорость роста является самостоятельным параметром процесса формирования состава твёрдых растворов при МЛЭ $InAs_xSb_{1-x}$.

В [6, 7] приводятся данные по влиянию V_g на состав твёрдых растворов $GaAs_xSb_{1-x}$ и $InAs_xSb_{1-x}$. Важно отметить, что, фиксируя значение J_{Sb}/J_{As} , авторы не поддерживали постоянным соотношение $J_{III}/(J_{Sb} + J_{As})$ при варьировании V_g . Поэтому в [6] наблюда-

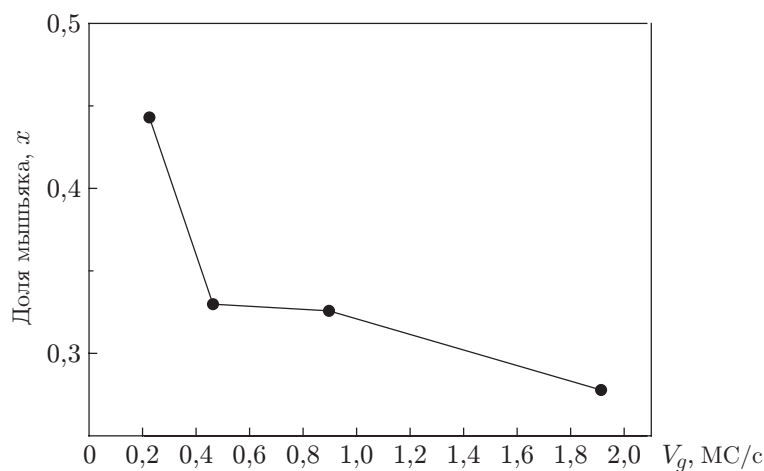


Рис. 1. Доля мышьяка в твёрдом растворе $InAs_xSb_{1-x}$ в зависимости от V_g

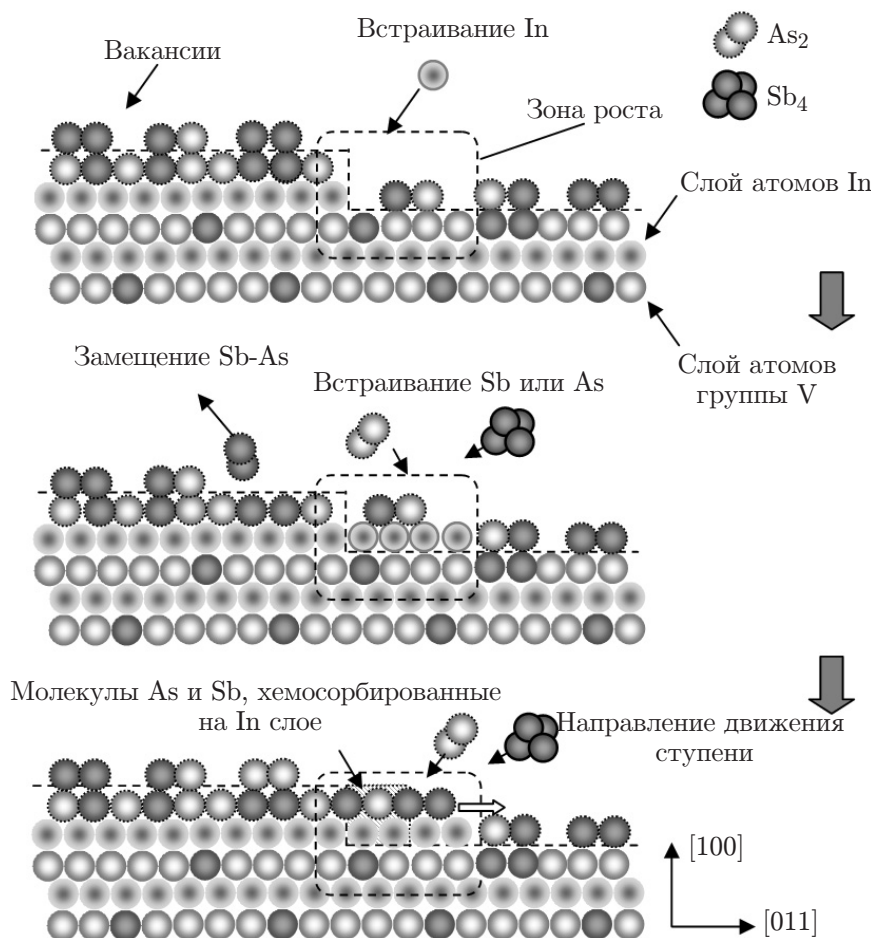


Рис. 2. Схема процессов, протекающих в области роста. Штрихами выделен вновь сформировавшийся участок террасы

ется немонотонная зависимость доли x от V_g — при увеличении V_g наблюдается сначала снижение, а затем увеличение доли As в $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$.

Рассмотрим механизм формирования твёрдого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ при МЛЭ, объясняющий полученное влияние V_g на его состав. Представим эпитаксиальный рост как двумерно-слоевой процесс (рис. 2), при котором рост плёнки идёт путём встраивания атомов и молекул в края террас. Область роста локализована вдоль ступеней и имеет небольшую протяжённость в направлении движения ступеней [13]. Поверхность террас реконструирована. Верхний слой такой поверхности состоит из атомов мышьяка и сурьмы, хемосорбированных на атомах In, занимающих свои позиции в узлах плоскости (001). Атомы мышьяка и сурьмы объединены в димеры, образующие сверхструктуру поверхности. Сначала в областях роста формируются участки поверхности, состоящие из слоя атомов индия и хемосорбированных на нём димеров мышьяка и сурьмы, образующих реконструированный слой. Доля атомов мышьяка и сурьмы в реконструированном слое задаётся условиями роста. На вновь сформированной поверхности протекают процессы десорбции димеров мышьяка и сурьмы из реконструированного слоя и обратный процесс хемосорбции молекул As_2 и Sb_4 из поступающего потока на образующихся вакансиях, а также процесс замещения димеров сурьмы димерами мышьяка из молекулярного потока. Эти процессы меняют соотношение числа атомов мышьяка и сурьмы, входящих в состав сверхструктуры. Изменение состава длится до прихода области роста, лежащей выше террасы. В

области роста на вновь хемосорбированных атомах In формируется новый участок поверхности. Атомы элементов пятой группы, на которых хемосорбировались атомы индия, встраиваются в кристаллическую решётку твёрдого раствора и перестают принимать участие в процессах десорбции/адсорбции, т. е. состав кристалла фиксируется.

Время, в течение которого происходит изменение концентраций хемосорбированных молекул мышьяка и сурьмы в фиксированной точке реконструированной поверхности, определяется временем роста одного монослоя (τ). Если τ достаточно велико, то к приходу очередного фронта роста успеют установиться стационарные значения концентраций димеров As и Sb. Если значение V_g достаточно велико, а T_s относительно невысока, то за время τ стационарные концентрации химически связанных димеров мышьяка и сурьмы установиться не успеют. В таком случае доли хемосорбированных димеров мышьяка и сурьмы в каждой точке поверхности будут циклически меняться со временем. При этом разница в составе хемосорбированного слоя димеров элементов группы V в начале и конце каждой террасы будет тем больше, чем ниже V_g и выше T_s .

Заключение. В представленной работе были проведены эксперименты по влиянию скорости роста слоёв твёрдого раствора $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ методом МЛЭ на их состав при неизменных значениях отношений между потоками группы V $J_{\text{Sb}}/J_{\text{As}}$ и групп V и III $J_{\text{In}}/(J_{\text{Sb}} + J_{\text{As}})$. Установлено, что скорость роста является самостоятельным параметром процесса МЛЭ, влияющим на состав твёрдых растворов $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ в подрешётке пятой группы, и обсуждён механизм данного влияния.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 0306-2020-0010, грант № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-20007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogalski A., Martyniuk P., Kopytko M. InAs/GaSb type-II superlattice infrared detectors: Future prospect // *Appl. Phys. Rev.* 2017. 4, N 3. 031304.
2. Michalczewski K., Kubiszyn L., Martyniuk P. et al. Demonstration of HOT LWIR T2SLs InAs/InAsSb photodetectors grown on GaAs substrate // *Infrared. Phys. & Technol.* 2018. 95. P. 222–226.
3. Semenov A., Sorokin V., Solov'ev V. et al. Special features of Sb_2 and Sb_4 incorporation in MBE-grown AlGaAsSb alloys // *Semiconductors.* 2004. 38. P. 266–272.
4. Marcadet X., Rakovska A., Prevot I. et al. MBE growth of room-temperature InAsSb mid-infrared detectors // *Journ. Crystal Growth.* 2001. 227. P. 609–613.
5. Emel'yanov E. A., Vasev A. V., Semyagin B. R. et al. InAsSb on GaAs (001): Influence of the arsenic molecules form on composition and crystalline properties of MBE layers // *Journ. Phys.: Conf. Ser.* 2015. 643, Iss. 1. 012006.
6. Zederbauer T., Andrews A. M., MacFarland D. et al. Incorporation of Sb and As in MBE grown $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ layers // *APL Materials.* 2017. 5, N 3. 035501.
7. Sarney W. L., Svensson S. P. Flux dependent Sb-incorporation during molecular beam epitaxy of InAsSb // *Journ. Vacuum Sci. & Technol. B.* 2015. 33, N 6. 060604.
8. Preobrazhenskii V. V., Lubyshev D. I., Reginski K., Muszalski J. The effect of the MBE growth rate on the surface phase diagram for GaAs (001) // *Thin Solid Films.* 1995. 267. P. 51–53.
9. Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Pchelyakov O. P., Semyagin B. R. Experimental determination of the incorporation factor of As_4 during molecular beam epitaxy of GaAs // *Journ. Crystal Growth.* 1999. 201/202. P. 170–173.

10. **Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Pchelyakov O. P., Semyagin B. R.** Surface structure transitions on (001) GaAs during MBE // Journ. Crystal Growth. 1999. **201/202**. P. 166–169.
11. **Преображенский В. В., Пуцято М. А., Семягин Б. Р.** Контроль параметров процесса молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs при низких температурах роста // Физика и техника полупроводников. 2002. **36**, № 8. С. 897–901.
12. **Waterman J. R., Shanabrook B. V., Wagner R. J.** Reflection high-energy electron-diffraction study of Sb incorporation during molecular-beam epitaxy growth of GaSb and AlSb // Journ. Vacuum Sci. & Technol. B. 1992. **10**, N 2. P. 895–897.
13. **Tsao J. Y., Brennan T. M., Klem J. F., Hammons B. E.** Surface-stoichiometry dependence of As-2 desorption and As-4 reflection from GaAs(001) // Journ. Vacuum Sci. & Technol. A-Vacuum Surfaces and Films. 1989. **7**, N 3. P. 2138–2142.

Поступила в редакцию 11.08.2020

После доработки 04.09.2020

Принята к публикации 07.09.2020
