

# Особенности встраивания молекул $Sb_2$ и $Sb_4$ при молекулярно-пучковой эпитаксии твердых растворов $AlGaAsSb$

© А.Н. Семенов<sup>†</sup>, В.С. Сорокин\*, В.А. Соловьев, Б.Я. Мельцер, С.В. Иванов

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

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 июля 2003 г. Принята к печати 16 июля 2003 г.)

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложках GaSb, InAs и GaAs выращены эпитаксиальные слои твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  и  $GaAs_ySb_{1-y}$  различных составов с использованием как традиционного, так и крекингового источников сурьмы. Рассчитаны коэффициенты встраивания для двух- и четырехатомных молекул сурьмы, интегрально характеризующие кинетические процессы на поверхности роста. Показаны различия во встраивании двух- и четырехатомных молекул при молекулярно-пучковой эпитаксии GaAsSb. Исследовано влияние основных технологических параметров (температуры подложки и величины падающих потоков атомов III и V групп) на состав твердых растворов и величину коэффициента встраивания сурьмы. Показано, что для случая твердых растворов (Al,Ga)AsSb величина коэффициента встраивания четырех- и двухатомных молекул сурьмы может изменяться в значительных пределах в зависимости от температуры роста и соотношения скоростей поступления атомов III группы и молекул сурьмы на поверхность роста.

## 1. Введение

При молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) соединений  $A^{III}B^V$  стандартная эффузионная ячейка Кнудсена обеспечивает атомарные потоки только для элементов III группы, в то время как элементы V группы испаряются в виде двухатомных молекул. Однако хорошо известно, что рост соединений  $A^{III}B^V$  с использованием двухатомных молекул металлоидных компонентов имеет определенные преимущества [1]. Поэтому для получения потоков двухатомных молекул элементов V группы в современных установках МПЭ используют крекинговые источники, обеспечивающие диссоциацию четырехатомных молекул в дополнительной, специальным образом сконструированной, высокотемпературной зоне.

Использование крекинговых источников позволяет достигать более высокой эффективности взаимодействия молекул с поверхностью роста и в значительной степени улучшить электрические и оптические характеристики полупроводниковых гетероструктур. Особенно заметны эти преимущества в случае гетероструктур на основе антимоноидов элементов III группы [2]. Как известно, преднамеренно не легированные слои GaSb имеют  $p$ -тип электропроводности, наиболее вероятно, обусловленный собственными дефектными комплексами —  $\langle$ вакансия галлия  $\rangle + \langle$ галлий на месте сурьмы  $\rangle$ . Остаточная концентрация дырок, как правило, бывает не ниже  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При стандартных условиях эпитаксии четырехатомные молекулы сурьмы ( $Sb_4$ ), доминирующие при испарении элементарной сурьмы, обладают невысокой подвижностью на поверхности роста и имеют тенденцию к образованию кла-

стеров и преципитатов. Это обстоятельство, с одной стороны, приводит к увеличению вакантных позиций сурьмы на ростовой поверхности, которые занимают атомы галлия [3], а с другой, — может создавать локальные области с повышенной концентрацией вакансий Ga. Поэтому использование более подвижных двухатомных молекул ( $Sb_2$ ) или атомов сурьмы приводит к уменьшению концентрации точечных дефектов. Однако влияние состава пара потоков элементов V группы на состав многокомпонентных твердых растворов и коэффициенты встраивания металлоидных компонентов на сегодняшний день изучено недостаточно.

В данной работе представлены результаты исследований физико-химических аспектов процесса МПЭ многокомпонентных твердых растворов  $AlGaAsSb$  и  $GaAsSb$ , изопериодных с InAs и GaSb, выращенных методом МПЭ с использованием как традиционных источников мышьяка и сурьмы ( $As_4$  и  $Sb_4$ ), так и крекингового источника сурьмы ( $Sb_2$ ). Важно отметить, что проблема управления составом твердых растворов (Al,Ga)AsSb ранее изучалась в работах [4–13], но при этом использовались комбинации либо крекинговых источников ( $As_2$  и  $Sb_2$ ) [4–8], либо традиционных ( $As_4$  и  $Sb_4$ ) [11–14]. Также исследовались особенности эпитаксии (Al,Ga)AsSb с использованием источника  $Sb_4$  и крекингового источника  $As_2$  [9,10], но обратная комбинация крекингового источника  $Sb_2$  и традиционного источника  $As_4$  ранее не изучалась. В данной работе экспериментально исследованы различия во встраивании молекул  $Sb_2$  и  $Sb_4$  при МПЭ твердых растворов (Al,Ga)AsSb и представлены результаты оценки их коэффициентов встраивания в твердые растворы (Al,Ga)AsSb, выращиваемые с использованием источника мышьяка  $As_4$ .

<sup>†</sup> E-mail: semenov@beam.ioffe.rssi.ru

## 2. Метод оценки коэффициентов встраивания

Сложности управления составом многокомпонентных твердых растворов, содержащих два летучих компонента V группы, связаны с сильной конкуренцией между ними при встраивании в металлоидную подрешетку. При этом выявление закономерностей в управлении составом твердого раствора  $AlGaAsSb$  может быть проведено только в рамках кинетических представлений. Основными параметрами, определяющими состав твердого раствора в металлоидной подрешетке, являются коэффициенты встраивания сурьмы и мышьяка. При этом под коэффициентом встраивания понимается отношение числа встроившихся в кристаллическую решетку атомов  $i$ -го элемента к общему числу падающих атомов этого элемента. Необходимо отметить, что прямые измерения коэффициентов встраивания не всегда возможны, так как требуют переоборудования ростовой камеры и установки (вместо одного из источников молекулярных пучков) масс-спектрометра для измерения потоков частиц, десорбирующихся с подложки. В то же время известно, что при МПЭ  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  состав твердого раствора в металлоидной подрешетке определяется отношением скорости встраивания мышьяка к суммарной скорости встраивания металлоидных атомов. Последняя в свою очередь определяется скоростью встраивания металлических атомов III группы. Учитывая это, связь содержания As в металлоидной подрешетке  $y$  с коэффициентом встраивания сурьмы  $\alpha_{Sb}$  можно представить в виде

$$y = 1 - \frac{\alpha_{Sb_j} J_{Sb_j}}{J_{III}}, \quad (1)$$

где  $J_{Sb_j}$ ,  $J_{III}$  — падающие потоки молекул сурьмы ( $j = 2, 4$  для двух- и четырехатомных молекул сурьмы) и атомов элементов III группы соответственно. При этом  $\alpha_{Sb} J_{Sb}$  можно рассматривать как эффективный поток атомов сурьмы, термализованный на поверхности роста. Коэффициенты встраивания атомов элементов III группы при температурах эпитаксии, типичных в методе МПЭ для антимонидов, (480–550°C) можно считать равными единице [15]. Показания ионизационного датчика (измерителя потоков) пропорциональны интенсивности молекулярных потоков у подложки:

$$P_i^* = \eta_i K_i^* P_i = K^* \eta_i J_i \sqrt{2\pi m_i k T_i}, \quad (2)$$

где  $P_i^*$  — эквивалентное давление в молекулярном пучке, измеряемое датчиком Байярда–Альперта,  $\eta_i$  — коэффициент относительной чувствительности датчика,  $P_i$  — парциальное давление пара,  $m_i$  — масса испаряемых частиц,  $T_i$  — температура испарителя,  $k$  — постоянная Больцмана,  $K^*$  — эмпирическая константа, учитывающая особенности конкретного датчика. В настоящей работе константа  $K^*$  была тщательно определена по скорости роста слоев и составила 0.158. Коэффициент чувствительности датчика Байярда–Альперта, согласно

данным работы [16], определяется эмпирическим выражением

$$\eta_i = \frac{0.6 Z_i}{14} + 0.4, \quad (3)$$

где  $Z_i$  — число электронов в атоме (или молекуле)  $i$ . Величина коэффициента чувствительности датчика, рассчитанная согласно (3), составляет для двухатомных молекул сурьмы  $\eta_{Sb_2} \approx 4.77$ , для четырехатомных  $\eta_{Sb_4} \approx 9.14$ , а для атомов алюминия и галлия  $\eta_{Al} \approx 0.96$  и  $\eta_{Ga} \approx 1.73$  соответственно.

С учетом этого величина коэффициента встраивания сурьмы может быть определена по измеренным значениям эквивалентных давлений в молекулярных пучках и составу твердого раствора как

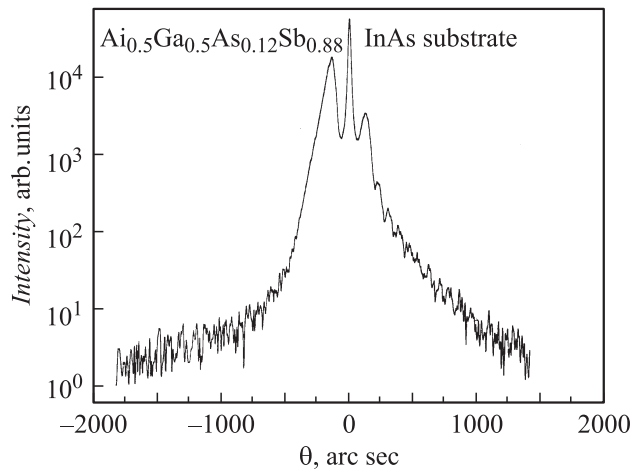
$$\alpha_{Sb_j} = (1 - y) \frac{\eta_{Sb_j} P_{III}}{\eta_{III} P_{Sb}} \frac{\sqrt{m_{Sb_j} T_{Sb}}}{\sqrt{m_{III} T_{III}}}. \quad (4)$$

## 3. Эксперимент

Исследуемые структуры были выращены на установке МПЭ „RIBER 32P“, оборудованной стандартными эффузионными ячейками для всех источников, за исключением сурьмы. Для испарения сурьмы нами использовались как традиционная эффузионная ячейка, так и крекинговый источник RB-075-Sb, обеспечивающий в зависимости от температуры крекинговой зоны потоки четырехатомных, двухатомных молекул или атомов сурьмы. Перед началом роста каждой структуры проводились калибровки потоков с использованием датчика Байярда–Альперта.

Эпитаксию твердых растворов  $(Al,Ga)AsSb$  проводили на подложках InAs, GaSb ориентации (100) и в ряде случаев GaAs. Толщина эпитаксиальных слоев, как правило, составляла  $\sim 1$  мкм. С использованием крекингового источника сурьмы были получены три серии образцов. В первой серии (А) эпитаксиальные слои выращивали при различных потоках мышьяка и прочих неизменных условиях, во второй серии экспериментов (В) изменяли лишь поток сурьмы, а в третьей серии (С) эпитаксию проводили при различных температурах подложки  $T_s$ . Температура крекинговой зоны при этом поддерживалась равной 920°C, что обеспечивало практически полную диссоциацию четырехатомных молекул сурьмы с образованием двухатомных. Кроме того, были выращены слои твердых растворов  $(Al,Ga)AsSb$  с использованием традиционного источника сурьмы ( $Sb_4$ ). Потоки элементов III группы при этом были неизменными для всех структур и соответствовали скорости осаждения  $\sim 0.25$  монослоя (МС) в секунду как для Ga, так и для Al (интенсивности потоков  $1.35 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Равенство падающих потоков Ga и Al обеспечивало одинаковое содержание этих элементов в осаждаемых эпитаксиальных слоях.

Составы твердых растворов определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализатора СМЕВАХ,



**Рис. 1.**  $\theta$ - $2\theta$ -кривая качания рентгеновской дифракции для слоя AlGaAsSb, выращенного на подложке InAs(100) при температуре  $T_s = 480^\circ\text{C}$ .

а также методами двухкristальной рентгеновской дифрактометрии (РД). При этом данные микроанализа по составу металлических компонентов использовались при анализе и моделировании кривых качания РД для более точного определения рассогласования периодов решеток эпитаксиального слоя твердого раствора и подложки: подбирался состав в металлоидной подрешетке, обеспечивающий наилучшее согласие экспериментальных и расчетных кривых качания РД. Моделирование осуществлялось в предположении псевдоморфного сопряжения фаз или полной релаксации упругих напряжений, в зависимости от соотношения между реальной толщиной эпитаксиального слоя и ее критическим значением для данного рассогласования периодов решеток  $\Delta a/a$ . Критические толщины при этом рассчитывались по модели деформационного равновесия [17] и корректировались с учетом известных из литературы экспериментальных данных.

Типичная кривая РД приведена на рис. 1. Помимо пика от подложки на кривой присутствует пик, расположенный при  $\theta \approx -200$  угл.с ( $\Delta a/a \approx 10^{-3}$ ) и обусловленный дифракцией от слоя  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ . Об отсутствии релаксации упругих напряжений в этом слое кроме малого рассогласования периодов решеток дополнительно свидетельствуют сопоставимые значения интенсивности и полуширины пиков от эпитаксиального слоя и подложки, а также наличие толщинных осцилляций. Моделирование кривой дифракционного отражения в предположении псевдоморфного сопряжения слоя с подложкой дает значение  $y = 0.12$ .

#### 4. Результаты экспериментальных исследований

Измерения состава образцов серии А, выращенных при различных потоках мышьяка, показали, что в случае, когда плотность потока сурьмы оказывается доста-

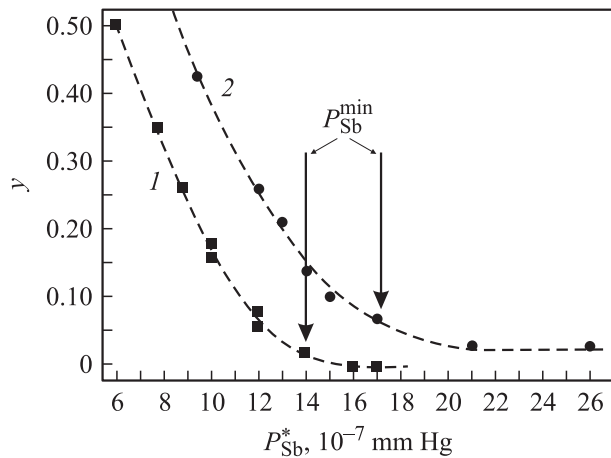
точной для стабилизации ростовой поверхности слоя AlGaSb атомами V группы, изменение потока мышьяка в довольно широких пределах не приводит к заметному изменению состава в металлоидной подрешетке твердого раствора AlGaAsSb. Концентрация мышьяка при этом в эпитаксиальных слоях AlGaAsSb составляет  $\sim (1-4)\%$  в зависимости от температуры роста. Такое содержание мышьяка в эпитаксиальных слоях характерно для большинства Sb-содержащих структур, выращенных без использования клапанного источника мышьяка, и по сути является фоновой концентрацией. Необходимо также отметить, что образцы, выращенные при соотношении эффективных потоков элементов V и III групп  $J_V/J_{III} > 10$  (т.е. при больших плотностях потока мышьяка), имели матовую поверхность и худшие морфологические характеристики по сравнению с образцами, выращенными в условиях  $J_V/J_{III} \sim 1$ . Кроме ухудшения морфологических характеристик при соотношениях  $J_V/J_{III} > 10$  наблюдалось увеличение полуширины и уменьшение интенсивности дифракционных пиков на рентгеновских кривых качания. Более заметное ухудшение морфологических характеристик и снижение структурного качества наблюдалось для образцов, выращенных на подложках InAs при температуре  $T_s = 540^\circ\text{C}$ . По всей видимости,  $T_s = 540^\circ\text{C}$  является слишком высокой температурой для буферного слоя InAs и требует существенного увеличения потока As для поддержания стехиометрии на ростовой поверхности. При этой температуре и давлении мышьяка, соответствующем  $J_V/J_{III} \approx 1$  при  $T_s < 500^\circ\text{C}$ , поверхность буферного слоя InAs начинает деградировать, и начальные стадии эпитаксии AlGaAsSb проходят в неоптимальных условиях. Поэтому образцы серий В и С выращивались в режимах, когда соотношения эффективных потоков составляли  $J_{Sb}/J_{III} \leq 0.5-1.5$  и  $J_{As}/J_{Sb} \approx 2$ , температура подложки при этом варьировалась в диапазоне  $T_s = 480-520^\circ\text{C}$ .

Эквивалентные давления потока сурьмы, соответствующие минимально необходимому давлению  $P_{Sb}^{\min}$  для роста  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$  в условиях Sb-обогащенной поверхности при  $T_s = 480$  и  $520^\circ\text{C}$ , составили  $\sim 1.4 \cdot 10^{-6}$  и  $\sim 1.7 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. соответственно. Это различие обусловлено лишь изменением  $\alpha_{Sb}$ , поскольку указанные температуры еще не достаточны для эффективного разложения GaSb [18]. Значения  $P_{Sb}^{\min}$  определялись по изменению поверхностной реконструкции, наблюдаемой с помощью системы дифракции быстрых электронов при эпитаксии тестовых слоев AlSb. Определенное таким образом давление потока сурьмы удваивалось, так как в случае эпитаксии  $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$  скорости осаждения для Al и Ga одинаковы.

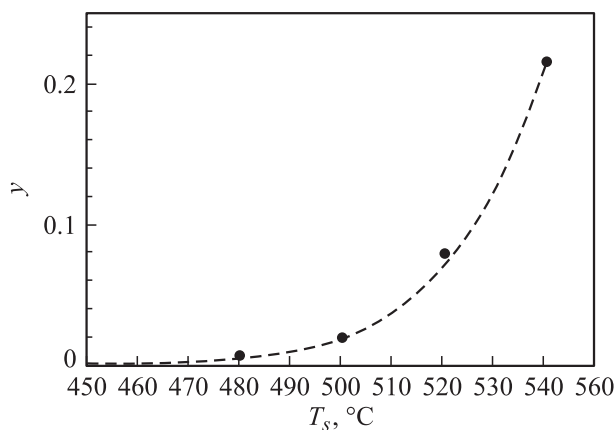
При МПЭ твердых растворов (Al,Ga)AsSb уравнение материального баланса принимает вид

$$J_{III} = \alpha_{As} J_{As} + \alpha_{Sb} J_{Sb},$$

т.е. скорости встраивания элемента III группы соответствует суммарная скорость встраивания мышьяка и



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости состава твердого раствора  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As_ySb_{1-y}$  от эффективного давления в потоке сурьмы при двух различных температурах  $T_s$ : 1 —  $480^\circ C$ , 2 —  $520^\circ C$ . Вертикальными линиями отмечены давления сурьмы, минимально необходимые для стабилизации поверхности роста слоев  $Al_{0.5}Ga_{0.5}Sb$  элементами V группы:  $P_{Sb}^{min} = 1.4 \cdot 10^{-6}$  и  $1.7 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. при температурах  $480$  и  $520^\circ C$  соответственно. Штриховые кривые связывают экспериментальные точки для каждой температуры.



**Рис. 3.** Зависимость состава твердого раствора  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As_ySb_{1-y}$  от температуры роста при постоянных давлениях падающих молекулярных пучков Sb и As  $P_{Sb}^* = 1.6 \cdot 10^{-6}$ ,  $P_{As}^* = 4 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. и скорости роста  $0.5$  МС/с.

сурьмы. Соотношение между коэффициентами встраивания  $\alpha_{As}/\alpha_{Sb}$  зависит от интенсивности потоков и температуры подложки. Результаты проведенных измерений состава для образцов серий В и С представлены на рис. 2 и 3 в виде зависимости содержания мышьяка  $y$  в твердом растворе  $Al_{0.5}Ga_{0.5}As_ySb_{1-y}$  от эквивалентного давления сурьмы и температуры эпитаксии.

Из полученных экспериментальных зависимостей видно, что мышьяк встраивается в структуру значительно хуже по сравнению с сурьмой, особенно при низких  $T_s$ . Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными при изучении реакций взаимозамещения между

атомами As и Sb на гетерогранице InAs/GaSb [19–24], где отмечалось значительное различие в эффективности замещения As–Sb при экспозиции поверхности InAs в потоке сурьмы и поверхности GaSb в потоке мышьяка. При этом характерно, что при экспозиции поверхности InAs в потоке Sb слой InSb образуется всегда, независимо от молекулярного состава пара сурьмы, а при выдержке поверхности GaSb в потоке As слой GaAs образуется только в том случае, когда падающий поток состоит из молекул  $As_2$  [20]. Отсюда следует, что активность молекул сурьмы существенно выше, чем активность молекул мышьяка, не только в условиях конкуренции между процессами встраивания As и Sb, но и при прерывании роста, кроме случая, когда поток мышьяка состоит из молекул  $As_2$ . Вместе с тем анализ закономерностей изменения состава твердой фазы от соотношения падающих потоков в рамках термодинамической модели [25] предсказывает значительное преобладание мышьяка в растущем слое даже при его незначительном потоке.

Как следует из рис. 2, при давлениях в потоке сурьмы, превышающих минимальное эквивалентное давление, необходимое для роста AlGaSb в условиях Sb-обогащенной поверхности ( $P_{Sb}^* > P_{Sb}^{min}$ ) в диапазоне  $T_s = 480–520^\circ C$ , содержание мышьяка в слоях  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  составляет 1–4% и является фактически фоновой концентрацией, обусловленной достаточно высоким фоновым давлением мышьяка в ростовой камере. При этом уровень фоновой концентрации зависит в основном от температуры роста, а не от плотности потока мышьяка, и при низких температурах ( $\sim 480^\circ C$ ) составляет 1–2%, а при  $T_s = 520^\circ C$  может достигать 8–10%. При уменьшении потока сурьмы ниже  $P_{Sb}^{min}$  наблюдается резкий рост концентрации мышьяка в растущем слое вследствие того, что эффективного потока сурьмы уже недостаточно для поддержания общей стехиометрии (равенства концентраций атомов III и V групп  $N_{III} = N_V$ ) на поверхности роста при неизменном потоке атомов III группы. В этом случае стабилизированный по элементам V группы рост сохраняется благодаря потоку мышьяка.

Важно отметить, что в твердых растворах  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  с содержанием мышьяка более 20% при данных толщинах могла иметь место релаксация упругих напряжений вследствие большого решеточного рассогласования с подложкой. Кроме того, эти составы попадают внутрь области несмешиваемости, существующей в твердых растворах AlGaAsSb при рассматриваемых температурах. Однако эффекта распада твердых растворов с составами, попадающими внутрь области несмешиваемости, и каких-либо изменений условий для встраивания сурьмы в исследуемых нами эпитаксиальных слоях не наблюдалось. Мы не обнаружили также заметного влияния материала подложки на состав твердого раствора, поскольку образцы, выращенные в идентичных условиях на согласованных по периоду решетки подложках InAs, GaSb и сильно рассогласованных GaAs, имели одинаковый состав. Таким образом,

основным фактором, определяющим состав твердых растворов, является коэффициент встраивания сурьмы.

Распада твердых растворов не наблюдалось и в работе [9], однако ограничения по растворимости компонентов проявились в затрудненном вхождении мышьяка в решетку, что препятствовало достижению центра диаграммы составов четырехкомпонентной системы. По-видимому, при используемой этими авторами конфигурации источников ( $\text{As}_2$  и  $\text{Sb}_4$ ) активность и реакционная способность молекул  $\text{As}_2$  сравнима с таковыми для сурьмы и эпитаксия протекает в более равновесных условиях, когда кинетические факторы не являются доминирующими и проявляются эффекты стабилизации периода решетки, а также влияние упругих напряжений.

Эксперименты показывают, что содержание мышьяка в слоях  $\text{AlGaAsSb}$  можно повысить путем увеличения плотности потока атомов Al и Ga. Это связано с тем, что по мере возрастания потока атомов III группы увеличивается дефицит сурьмы на межфазной границе и, следовательно, увеличивается встраивание избыточного As на вакантные позиции в кристаллической решетке. Зависимость содержания мышьяка от потока атомов III группы хорошо описывается выражением (1). Эти результаты согласуются также с данными работ [11,12], в которых была обнаружена аналогичная зависимость.

При МПЭ  $\text{GaAsSb}$  наблюдались существенные количественные различия между поведением молекул  $\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}_4$ , несмотря на то что качественно зависимости состава твердого раствора от потока сурьмы были подобны зависимостям для  $\text{AlGaAsSb}$ , приведенным на рис. 2. Выращенные в эквивалентных условиях слои  $\text{GaAsSb}$  содержали большее количество мышьяка при использовании для роста  $\text{Sb}_4$ . По всей видимости, скорость диссоциации молекул  $\text{Sb}_4$  существенно уступает скорости диссоциации молекул  $\text{Sb}_2$ , поэтому в кристаллическую решетку успевает встроиться большее количество мышьяка.

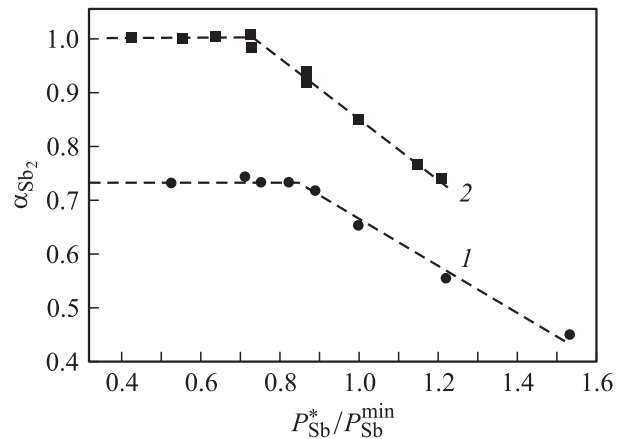
Температурная зависимость состава твердого раствора при фиксированных потоках Sb, As, Al и Ga представлена на рис. 3. При повышении  $T_s$  наблюдается резкое увеличение концентрации мышьяка в растущем слое. Возможное объяснение этого факта состоит в том, что благодаря меньшей энергии связи молекул  $\text{Sb}_4$  (или  $\text{Sb}_2$ ) при низких температурах сурьма встраивается значительно быстрее мышьяка, так как скорость диссоциации молекул  $\text{Sb}_4$  (или  $\text{Sb}_2$ ) существенно выше, чем молекул  $\text{As}_4$ , что и ограничивает встраивание последних. При этом для образующихся при диссоциации атомов мышьяка практически не остается вакантных позиций на поверхности роста (за исключением случаев, когда имеется дефицит сурьмы). Повышение температуры выравнивает скорости диссоциации  $\text{Sb}_4$  и  $\text{As}_4$  (так как  $\text{As}_4$  имеет большую энергию активации). Поэтому с увеличением температуры растет число атомов As, которые успевают вместе с сурьмой встроиться в кристаллическую решетку. Кроме того, с увеличением  $T_s$  возрастает скорость десорбции сурьмы.

## 5. Результаты расчетов

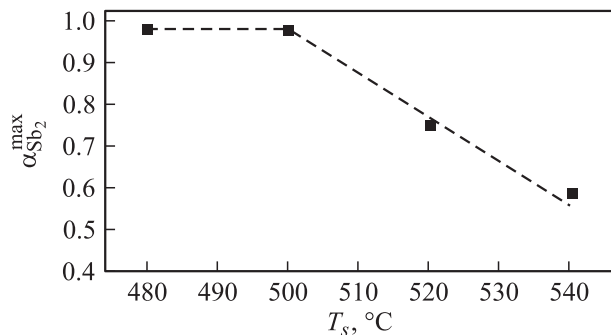
Наибольший интерес представляют зависимости коэффициентов встраивания сурьмы в случаях  $\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}_4$  от потока сурьмы и температуры подложки — параметров МПЭ, определяющих в нашем случае состав твердого раствора.

Результаты расчетов, проведенных на базе анализа экспериментальных данных и простой модели (см. разд. 2), удобно представить в виде зависимости коэффициента встраивания сурьмы не от эквивалентного давления в потоке, а от его отношения к минимальному давлению, необходимому для МПЭ  $\text{AlGaSb}$  в условиях стехиометрии на поверхности роста, —  $P_{\text{Sb}}^*/P_{\text{Sb}}^{\text{min}}$ . На рис. 4 эти зависимости приведены для коэффициентов встраивания двухатомных молекул ( $\alpha_{\text{Sb}_2}$ ) в твердые растворы  $\text{AlGaAsSb}$  при двух температурах.

При достаточно низких плотностях потока сурьмы ( $P_{\text{Sb}}^*/P_{\text{Sb}}^{\text{min}} \ll 1$ ) коэффициент встраивания сурьмы  $\alpha_{\text{Sb}_2}$  постоянен и близок к 1 (при низких  $T_s$ ). Коэффициент встраивания начинает уменьшаться при потоках  $\sim (0.7-0.8)P_{\text{Sb}}^{\text{min}}$ . Вероятно, это уменьшение отражает зависимость коэффициента встраивания сурьмы от степени покрытия поверхности слоя атомами сурьмы. В условиях избытка мышьяка (поток сурьмы составлял  $\sim 20-30\%$  от общего потока V группы) и достаточно высоких скоростей роста не все атомы сурьмы успевают занять устойчивые позиции в металлоидной подрешетке, которые заселяют атомы мышьяка. При дальнейшем увеличении потока сурьмы, выше  $P_{\text{Sb}}^{\text{min}}$ , состав твердого раствора не изменяется и определяется фоновым содержанием мышьяка (см. рис. 2); следовательно, уменьшается и коэффициент встраивания сурьмы пропорционально отношению  $P_{\text{Sb}}^*/P_{\text{Sb}}^{\text{min}}$ . Аналогичным образом с увеличением отношения  $P_{\text{Sb}}^*/P_{\text{Sb}}^{\text{min}}$  изменяется  $\alpha_{\text{Sb}_2}$  и при более высоких  $T_s$ , однако его максимальное значение существенно меньше и при  $T_s = 520^\circ\text{C}$  составляет всего лишь  $\sim 0.73$ .



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента встраивания сурьмы при МПЭ твердых растворов  $\text{AlGaAsSb}$  с использованием двухатомных молекул сурьмы от отношения  $P_{\text{Sb}}^*/P_{\text{Sb}}^{\text{min}}$  для двух различных температур  $T_s$ : 1 —  $520^\circ\text{C}$ , 2 —  $480^\circ\text{C}$ .



**Рис. 5.** Температурная зависимость коэффициента встраивания  $Sb_2$  ( $\alpha_{Sb_2}^{max}$ ) при МПЭ твердых растворов  $AlGaAsSb$ .  $P_{Sb}^* = 1.6 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.,  $P_{As}^* = 4 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст., скорость роста 0.5 МС/с.

Очевидно, что практический интерес представляет коэффициент встраивания сурьмы, определяемый в условиях ее дефицита на поверхности роста, стабилизированной атомами металла. В этом случае  $\alpha_{Sb}$  достигает максимального значения  $\alpha_{Sb}^{max}$  при заданной температуре и не зависит от потока молекул сурьмы и атомов III группы. Зависимость максимального коэффициента встраивания сурьмы из двухатомных молекул  $\alpha_{Sb_2}^{max}$  от температуры  $T_s$  представлена на рис. 5. При температурах ниже  $500^\circ C$  коэффициент  $\alpha_{Sb_2}^{max}$  близок к 1. С увеличением температуры  $\alpha_{Sb_2}^{max}$  уменьшается. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работ [12,13], в которых анализировалось поведение сурьмы и исследовалась температурная зависимость состава твердого раствора. Характерная энергия активации при этом составляет  $\sim 1.5$  эВ.

Важно отметить, что аналогичным образом ведет себя и коэффициент встраивания  $Sb_4$  при эпитаксии  $AlGaAsSb$ . Однако эпитаксия твердых растворов  $GaAsSb$  существенно отличается поведением четырехатомных молекул сурьмы. Для двухатомных молекул зависимость коэффициента встраивания при эпитаксии  $GaAsSb$  количественно и качественно совпадает с зависимостью, приведенной на рис. 4 для случая эпитаксии  $AlGaAsSb$ , т. е.  $\alpha_{Sb_2}$  не зависит от потока атомов элементов III группы и в широком диапазоне потоков при низких температурах близок к 1. Однако результаты, полученные при использовании четырехатомных молекул сурьмы, свидетельствуют об уменьшении коэффициента встраивания  $Sb_4$  при МПЭ твердых растворов  $GaAsSb$  (максимальный коэффициент  $\alpha_{Sb_4}^{max} \approx 0.6$ ), в сравнении с МПЭ  $AlGaAsSb$  ( $\alpha_{Sb_4}^{max} \approx 1$ ). При этом уменьшение коэффициента встраивания не связано с уменьшением потока атомов III группы (см. (4)), поскольку определено для условий, когда  $P_{Sb}^*/P_{Sb}^{min} < 1$  (участок насыщения  $\alpha_{Sb}$ ). Влияние потока атомов III группы на состав твердого раствора в металлоидной подрешетке на сегодняшний день изучено достаточно слабо и требует более детального анализа. Однако с учетом данных работ [8,11] можно предположить, что уменьшение коэффициента

встраивания сурьмы при МПЭ  $GaAsSb$  связано с уменьшением скорости роста, а не с влиянием алюминия.

Полученные в настоящей работе численные значения коэффициента встраивания сурьмы  $\alpha_{Sb_4}^{max}$ , с одной стороны, хорошо согласуются с данными работы [12], где показано, что при температурах ниже  $500^\circ C$  коэффициент встраивания  $Sb_4$  в  $AlGaAsSb$  близок к 1. С другой стороны, они не противоречат данным [13], где для случая МПЭ  $GaAsSb$  величина коэффициента встраивания  $Sb_4$  составила 0.42.

Это объясняет и результаты, полученные для образцов  $AlGaAsSb$  серии А, выращенных при различных потоках мышьяка. Так как коэффициент встраивания сурьмы при низких температурах и  $P_{Sb}^*/P_{Sb}^{min} < 1$  близок к 1 (при  $T_s < 500^\circ C$ ), практически все падающие атомы сурьмы встраиваются в решетку, а мышьяк занимает лишь вакантные позиции в металлоидной подрешетке. При этом увеличение потока мышьяка даже на порядок величины не приводит к изменению состава, а его значительное уменьшение может привести к срыву эпитаксиального роста, так как перестают выполняться условия стехиометрии на поверхности растущего слоя — равенство поверхностных концентраций элементов V и III групп  $N_V^s/N_{III}^s \approx 1$ . Поэтому при использовании для роста твердых растворов  $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$  и  $GaAs_ySb_{1-y}$  молекул  $As_4$  совместно с  $Sb_2$  или  $Sb_4$  наиболее эффективное управление составом металлоидной подрешетки достигается изменением потока сурьмы при фиксированных значениях потоков алюминия, галлия, мышьяка и температуры подложки.

## 6. Заключение

В работе представлены результаты исследований твердых растворов  $(Al,Ga)AsSb$ , выращенных методом МПЭ с использованием как традиционного источника сурьмы, так и крекингового. Обнаружено, что кинетика поверхностных процессов, интегрально описываемая через коэффициенты встраивания, оказывает определяющее влияние на состав металлоидной подрешетки твердых растворов. При этом в диапазоне температур роста  $480-520^\circ C$  встраивание  $Sb$  доминирует, что находится в очевидном противоречии с термодинамическими оценками. Показано, что при использовании молекул мышьяка  $As_4$  наиболее эффективное управление составом твердых растворов возможно изменением потока сурьмы при фиксированных потоках алюминия, галлия, мышьяка и температуре подложки. Результаты расчетов коэффициентов встраивания металлоидных компонентов при МПЭ твердых растворов  $AlGaAsSb$  при низких температурах эпитаксии (до  $\sim 500^\circ C$ ) показали, что как в случае использования крекингового источника сурьмы, так и в случае использования традиционного источника коэффициент встраивания сурьмы близок к 1 при МПЭ твердых растворов  $AlGaAsSb$ . Для случая МПЭ  $GaAsSb$  обнаружено уменьшение коэффициента встраивания сурьмы из четырехатомных молекул по сравнению

с двухатомными молекулами. Показано, что на величину коэффициента встраивания четырехатомных молекул сурьмы в значительной степени оказывает влияние величина падающего потока элементов III группы.

Авторы выражают признательность М.В. Байдаковой за проведение рентгенодифракционных измерений.

Работа была поддержана грантом РФФИ (№ 01-02-17933) и Фондом Фольксваген.

## Список литературы

- [1] S.A. Barnett, I.T. Ferguson. *Handbook of Thin Film Process Technology* (1995) p. A2.0:1.
- [2] X. Qianghua, J.E. Van Nostrand, R.L. Jones, J. Szelove, D.C. Look. *J. Cryst. Growth*, **207**, 255 (1999).
- [3] D. Effer, P.J. Etter. *J. Phys. Chem. Sol.*, **25**, 451 (1964); M. Ichimura, K. Higuchi, Y. Hattori, T. Wada. *J. Appl. Phys.*, **68**, 6153 (1990).
- [4] E. Hall, H. Kroemer, L.A. Coldren. *J. Cryst. Growth*, **203**, 447 (1999).
- [5] S. Simanowski, M. Walther, J. Schmitz, R. Kiefer, N. Herres, F. Fuchs, M. Maier, C. Mermelstein, J. Wagner, G. Weimann. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 849 (1999).
- [6] G. Almuneau, E. Hall, S. Mathis, L.A. Coldren. *J. Cryst. Growth*, **208**, 113 (2000).
- [7] P. Gopaladasu, J.L. Cecchi, K.J. Malloy, R. Kaspi. *J. Cryst. Growth*, **225**, 556 (2001).
- [8] E. Selvig, B.O. Fimland, T. Skauli, R. Haakenaasen. *J. Cryst. Growth*, **227**, 562 (2001).
- [9] H.R. Blank, S. Mathis, E. Hall, S. Bhargava, A. Behres, M. Heuken, H. Kroemer, V. Narayanamurti. *J. Cryst. Growth*, **187**, 18 (1998).
- [10] L.R. Dawson. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 598 (1986).
- [11] A. Bosacchi, S. Franchi, P. Allegri, V. Avanzini, A. Baraldi, R. Magnanini, M. Berti, D. De Salvador, S.K. Sinha. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 858 (1999).
- [12] K.R. Evans, C.E. Stutz, P.W. Yu, C.R. Wie. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 271 (1990).
- [13] H. Zhao, A.Z. Li, J. Jeong, D. Wong, J.C. Lee, M.L. Millimaj, T.E. Schlesinger, A.G. Milnes. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 627 (1988).
- [14] M. Yano, M. Ashida, A. Kawaguchi, Y. Iwai, M. Inoue. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 199 (1995).
- [15] C.T. Foxon, B.A. Joyce. *Surf. Sci.*, **50**, 434 (1975); J.R. Tsao, T.M. Brennan, J.F. Klem, B.E. Hammons. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 2138 (1989).
- [16] V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, O.P. Pchelyakov, B.R. Semiyagin. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 170 (1999).
- [17] J.W. Matthews, A.E. Blakeslee. *J. Cryst. Growth*, **27**, 118, (1974).
- [18] S. Ivanov, P. Kop'ev. In: *Antimonide-related strained-layer heterostructures*, ed. by M.O. Manasreh. Ser. *Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, (Gordon & Breach Science Publishers, 1997) v. 3, ch. 4, p. 95.
- [19] D.A. Collins, M.W. Wang, R.W. Grant, T.C. McGill. *J. Appl. Phys.*, **75**, 259 (1994).
- [20] B.Z. Nosho, B.R. Bennett, L.J. Whitman, M. Goldenberg. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 1626 (2001).
- [21] Nikolai Georgiev, Teruo Mozume. *J. Cryst. Growth*, **209**, 247 (2000).
- [22] Qianghua Xie, J.E. Van Nostrand, J.L. Brown, C.E. Stutz. *J. Appl. Phys.*, **86**, 329 (1999).
- [23] Brain R. Bennett, B.V. Shanbrook, M.E. Twigg. *J. Appl. Phys.*, **85**, 2157 (1999).
- [24] R. Kaspi. *J. Cryst. Growth*, **201**, 864 (1999).
- [25] H. Seki, A. Koukitu. *J. Cryst. Growth*, **78**, 342 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова

## Sb<sub>2</sub> and Sb<sub>4</sub> incorporation in MBE grown AlGaAsSb alloys

A.N. Semenov, V.S. Sorokin\*, V.A. Solov'ev, B.Ya. Meltser, S.V. Ivanov

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

\* St. Petersburg State Electrotechnical  
University „LETI“,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** AlGaAsSb and GaAsSb alloys of different composition have been grown by MBE on InAs, GaSb and GaAs substrates using both cracker and conventional antimony effusion cells. Incorporation coefficients of dimer and tetramer antimony molecules defining on the whole the kinetic processes on growth surface were calculated. The difference between Sb<sub>2</sub> and Sb<sub>4</sub> behaviour in MBE growth of the GaAsSb alloys was shown. The effect of the MBE growth parameters (substrate temperature and incident fluxes of the group V and group III elements) on the composition of (Al,Ga)AsSb alloys as well as on the Sb incorporation coefficient have been studied in detail. The incorporation coefficients of tetramer and dimer Sb molecules have been found to vary in a wide range, depending on the substrate temperature and the ratio between the arrival rate group III and the group V elements.