

Зависимость топологии эпитаксиальных слоев PbSnTe:In от концентрации In

© Д.В. Ищенко,¹ А.Н. Акимов,¹ И.О. Ахундов,¹ В.А. Голяшов,^{1,2} А.Э. Климов,^{1,3} А.Б. Логинов,⁴ Б.А. Логинов,⁵ Н.С. Пащин,¹ А.С. Тарасов,¹ Е.В. Федосенко,¹ В.Н. Шерстякова¹

¹ Институт физики полупроводников СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

⁵ Национальный исследовательский университет Московский институт электронной техники, 124498 Зеленоград, Москва, Россия
e-mail: miracle4348@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 19 января 2021 г.

Принято к публикации 21 января 2021 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследована топология поверхности эпитаксиальных пленок твердого раствора теллурида свинца и олова, в том числе с добавлением индия ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$), выращенных на монокристаллических подложках $\text{BaF}_2(111)$ и буферном слое $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ на $\text{Si}(111)$. Показано, что характерные статистические показатели рельефа обусловлены особенностями роста пленки и механизмом встраивания индия, избыточное содержание которого зарегистрировано на поверхности *ex situ* методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Ключевые слова: топологический изолятор, поверхность, твердый раствор, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, теллурид свинца и олова.

DOI: 10.21883/JTF.2021.06.50876.326-20

Введение

В последнее время твердый раствор халькогенидов свинца и олова с добавлением индия ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$) изучается достаточно интенсивно, что связано с целым рядом причин. Во-первых, как известно, в этом материале при $x \approx 0.35$ наблюдается инверсия зон проводимости и валентной, что является одним из факторов, приводящим к появлению состояния кристаллического топологического изолятора [1,2], что делает его перспективным для применения в области спинтроники. Во-вторых, добавление индия позволяет изменять проводимость данного материала на 6–8 порядков величины при температуре $T < 20$ К. Так, при концентрации не более 2 at.% при $T \approx 15$ К проводимость $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ ($x \approx 0.22-0.30$) сравнима с проводимостью обычных диэлектриков. В литературе такое состояние $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te:In}$ (удельное сопротивление $\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) часто называют „диэлектрическим“ [3]. В то же время при содержании более 15 at.% в определенной области составов при температуре жидкого гелия наблюдается переход в сверхпроводящее состояние [4,5].

Кроме того, в [6] было экспериментально показано, что из-за наличия примесных уровней (или примес-

ных подзон) появляется возможность использования PbSnTe:In в качестве фоточувствительного материала для регистрации излучения в терагерцовой области, что является чрезвычайно актуальной задачей. Таким образом, твердый раствор PbSnTe:In , безусловно, представляет большой интерес как с научной точки зрения, так и для прикладных исследований в области полупроводниковой электроники.

При получении пленок PbSnTe:In методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в качестве подложек используют монокристалл BaF_2 ориентации (111) или $\text{Si}(111)$ с буферными слоями $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$. При этом возникает ряд технологических проблем, связанных с введением индия в PbSnTe:In . Особенностью процесса МЛЭ PbSnTe:In является то, что при испарении теллуридов свинца и олова наблюдается сублимация материала преимущественно в виде молекул, которые могут встраиваться в растущий кристалл кубической сингонии без изменения гибридизации атомов металла [7]. В то же время испарение теллурида индия In_2Te_3 происходит в виде элементарного индия, соединения теллурид индия (III) и в форме радикалов соединения In_2Te_3 [8]. Это может усложнять встраивание индия в кристаллическую решетку, что приводит даже к формированию

микрокапель металла на поверхности. Исследования морфологии эпитаксиальных слоев методом локальной оже-спектроскопии, действительно, подтверждает этот факт [9].

Развитый рельеф поверхности существенно осложняет дальнейшую работу с полученными образцами как при исследовании топологического состояния, например, методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, так и при создании структур в прикладных целях. Поэтому выяснение связи морфологии поверхности с технологическими условиями роста является актуальной задачей, решение которой способствует развитию методов получения эпитаксиальных пленок A^4B^6 .

Целью настоящей работы было изучение морфологии поверхности эпитаксиальных пленок твердого раствора PbSnTe:In методом атомно-силовой микроскопии и особенностей рельефа, сопутствующих введению индия в процессе эпитаксии.

1. Экспериментальные результаты

Для исследований микрорельефа [10] использовался микроскоп сканирующий зондовый СММ-2000 (Завод „ПРОТОН“, Зеленоград, Россия, www.microscopy.su). Состав твердого раствора определялся с использованием рентгеновского микроанализатора типа „CAMEBAX MICROBEAM“ или сканирующего микроскопа ТМ-3000 (Hitachi) с системой микроанализа „Quantax 70“.

Были исследованы четыре образца: две эпитаксиальные пленки были получены без индия и две с добавлением индия в процессе роста. Образцы № 1 и № 2 представляли собой пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x = 0.28$ и 0.20 на подложках $BaF_2(111)$ толщиной $d = 0.7$ и $2.5 \mu m$ соответственно. Образцы № 3 и № 4 представляли собой пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe:In$ с $x = 0.22$ и 0.28 на подложке $BaF_2(111)$ и $BaF_2/CaF_2/Si(111)$, толщиной $d = 1.7$ и $0.3 \mu m$ соответственно. Содержание индия было на уровне 4 at.% для образца № 3 и 1.4 at.% для образца № 4.

Известно, что свойства многокомпонентного соединения во многом определяются методом его получения и его особенностями. Нами в результате статистической обработки технологических и электрофизических параметров полученных слоев было установлено, что их качество (однородность состава по площади и толщине, величина подвижности и концентрации носителей заряда) существенным образом зависят от степени однородности по площади температуры подложки и стабильности молекулярных потоков осаждаемых материалов во времени. Чтобы иметь представление насколько только один из перечисленных факторов, а именно температура поверхности образца, способен влиять на такие, например, характеристики как толщина и элементный состав эпитаксиального слоя, приведем результаты следующего эксперимента.

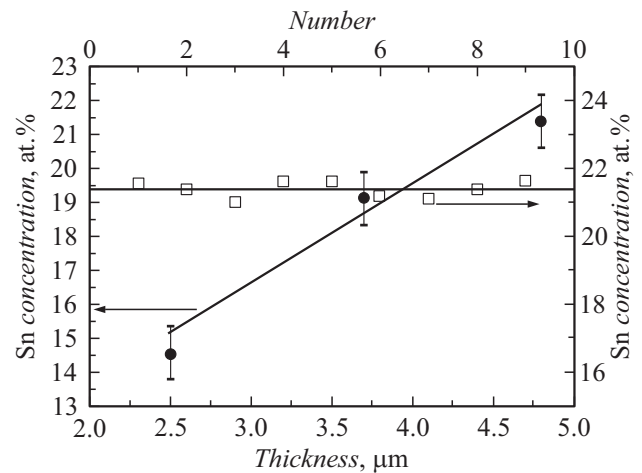


Рис. 1. Зависимость содержания олова (левая шкала) в эпитаксиальных слоях твердого раствора PbSnTe от толщины (нижняя шкала) для трех образцов, полученных в одном эксперименте (черные кружки). Неоднородность состава по площади для образца с толщиной пленки $4.8 \mu m$ (квадраты) (верхняя шкала — номер точки анализа, правая — содержание олова).

Пластина BaF_2 была поделена на три равные части, каждая из которых была закреплена на носителе, но с разным подслоем: на In-Ga эвтектике, на танталовой фольге толщиной $25 \mu m$ и лежала непосредственно на носителе. Таким образом, при радиационном нагреве носителя установившаяся температура на поверхности подложек была разная за счет разного теплосопrotivления контакта тыльной стороны с носителем в условиях одновременной эпитаксии. Термический испаритель, из которого проводилось осаждение материала, был загружен твердым раствором $Pb_xSn_{1-x}Te$ состава $x = 0.3$. В результате на трех фрагментах подложки были получены слои разной толщины (геометрический фактор был учтен) и разного состава. Рис. 1 демонстрирует связь толщины и состава описанных выше образцов. Понятно, что значимой переменной в данном случае является температура, которую определить точно в этих условиях нельзя. Отличие состава эпитаксиальных слоев от состава источника связано с тем, что при сублимации соединения $Pb_xSn_{1-x}Te$, как уже отмечалось, поток материала состоит преимущественно из молекул $PbTe$ и $SnTe$, которые имеют разные температурные зависимости коэффициентов прилипания [7]. Следовательно, с понижением температуры подложки состав пленки будет приближаться к составу источника.

Требуемое качество эпитаксиальных слоев обеспечивалось использованием прецизионного контроля тока нагревателя печи образца, а блоки питания испарителей после выхода на заданную температуру переключались в режим стабилизации постоянного тока, что минимизировало дрейф по температуре вследствие изменений условия роста, например, нагрева свободных концов

термопары, стенок камеры и т.д. Измерение абсолютной величины молекулярных потоков не проводилось, но их стабильность контролировалась кварцевым датчиком.

Получение карт поверхности в первую очередь выполнялось в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ) с применением зондов — кантилеверов марки „MSCT“ (Brucker, США) с радиусом закругления острия 2 nm. Далее из-за сплошной электропроводности поверхности образцов № 1–3, ее карта была снята в режиме сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), где зондом является шнур тока диаметром 0.1–0.5 nm, стекающий с платиновой иглы, находящейся на расстоянии около 1 nm над поверхностью. При этом достигается латеральное разрешение более чем в 10 раз лучше, чем в режиме АСМ, и, кроме того, выявляются более глубокие впадины и поры, в которые не может проникнуть игла АСМ. Средняя шероховатость R_a , средний размер (Ferret-diameter) зерна S_m , а также S — средний размер субзерна (или нанозерна, из которого состоят зерна) — рассчитаны в программе микроскопа СММ-2000 в соответствии с международным стандартом ISO 4287. На каждом кристалле было снято не менее трех карт. На рис. 2 в трехмерном виде приведены наиболее характерные для каждого образца кадры.

2. Описание результатов

Рельеф поверхности эпитаксиальных слоев твердого раствора, полученного без добавления индия, сравнительно ровный. На рис. 2, *a, b* приведены сканы образцов № 1 и № 2, которые очень похожи. Такие статистические характеристики (показаны в таблице) как средняя шероховатость (2.1 и 2.9) nm, средний размер зерна (119.6 и 119.5) nm и средний размер субзерна (8.5 и 8.2) nm соответственно очень близки. Существенное различие наблюдается только в значениях разброса высоты, который в полтора раза больше на образце № 2. Совсем по-другому выглядит поверхность эпитаксиальных слоев, в которые добавлялся индий во время эпитаксии. На рис. 2, *c, d* показаны сканы поверхности образцов № 3 и № 4 в том же масштабе, что и на предыдущих рисунках. Видно, что средняя шероховатость поверхности сильно отличается не только от образцов № 1 и № 2, но и существенно друг от друга. Так, средняя шероховатость (13.5 и 5.6) nm, средний размер зерна (154.8 и 143.1) nm и средний размер субзерна (12.5 и 14.2) nm соответственно. Таким образом, наиболее значительно увеличились параметры R_a (в несколько раз) и S (в полтора раза), а также полный разброс высоты. То есть наблюдалось развитие мелкого рельефа при одновременном огрублении всей поверхности.

Как уже отмечалось во введении, при эпитаксии с одновременным добавлением индия, его избыточное содержание было зарегистрировано на поверхности методом оже-спектроскопии. Для подтверждения этого факта нами был проведен анализ поверхности ме-

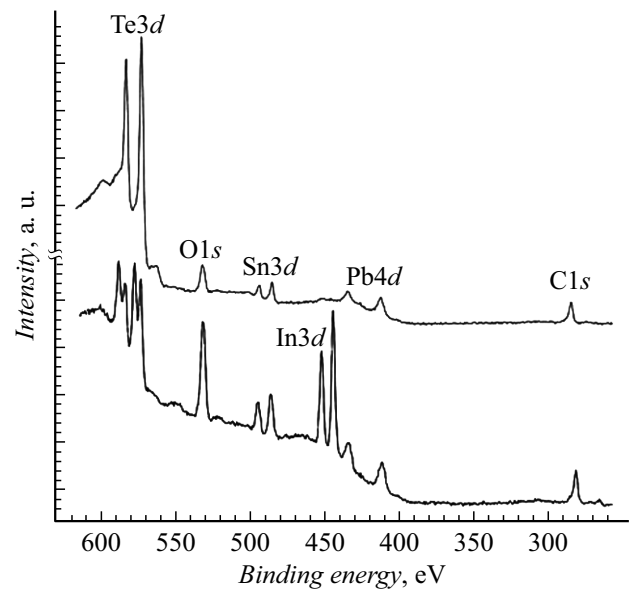


Рис. 3. РФЭ спектры поверхности образца до (кривая внизу) и после химической обработки.

тодом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Химический и элементный состав поверхности образцов до и после обработки в изопропиловом спирте, насыщенном парами соляной кислоты (HCl-iPA), проводился в аналитической установке Nanoscan-50 (Riber) по методике, описанной в [11]. Использование данного раствора HCl-iPA позволяло удалять с поверхности эпитаксиального слоя собственный оксид, однако присутствие соляной кислоты приводит также к удалению металлов. Скорость травления материала зависела от концентрации кислоты, которая определялась временем насыщения, и в нашем случае составляла в среднем 1.1 nm/min. В качестве источника излучения в методе РФЭС использовалась AlK_{α} -линия с энергией 1486.6 eV, спектры набирались с разрешением 0.6 eV.

Согласно полученным данным, на исходной поверхности образца до обработки теллур присутствовал в частично окисленном состоянии, о чем свидетельствуют раздвоенные пики дублета Te 3d (рис. 3, внизу). В спектре также наблюдались пики свинца, олова, индия и естественных загрязнений — углерод и кислород. Причем из всех присутствующих металлов, наиболее интенсивный пик соответствовал In 3d. После обработки образца и загрузки через несколько минут в камеру анализа на поверхности был зарегистрирован интенсивный пик Te 3d. Это указывало на значительное обогащение по теллуру (рис. 3, вверху), без наличия окисной фазы. Поэтому зарегистрированный на спектре пик кислорода соответствует преимущественно его соединениям, находящимся в физадсорбированном состоянии. Присутствие избыточного теллура маскировало наличие свинца и олова, а пик индия отсутствовал полностью.

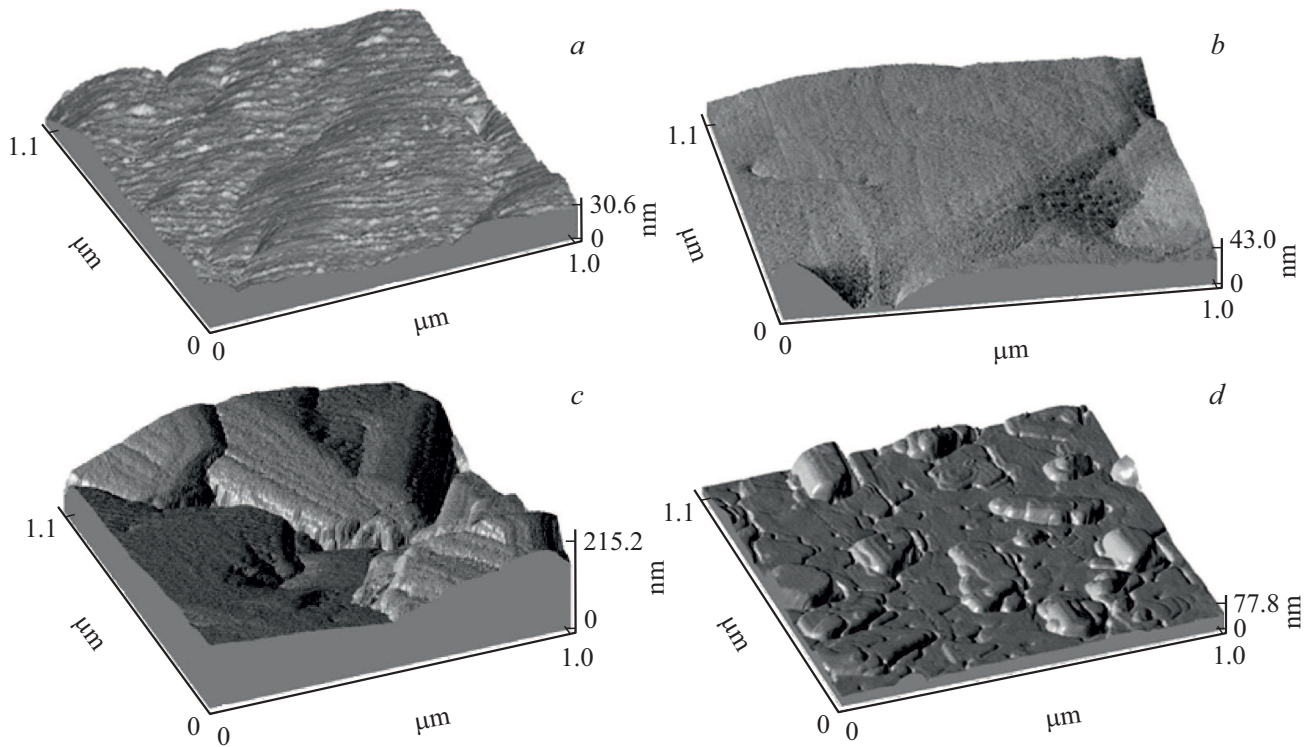


Рис. 2. 3D-рельеф поверхности образцов: *a* — № 1, *b* — № 2, *c* — № 3, *d* — № 4.

Статистические характеристики образцов

№ образца	Размер кадра по X/Y, μm	Полный разброс высот по Z, nm	Средняя шероховатость R_a , nm	Средний размер зерна S_m , nm	Средний размер субзерна S_s , nm
1	1.0/1.1	30.6	2.1	119.6	8.5
2	1.0/1.1	43.0	2.9	119.5	8.2
3	1.0/1.1	215.2	13.5	154.8	12.5
4	1.0/1.1	77.8	6.2	143.1	14.2

3. Обсуждение

В целом полученные нами данные методом РФЭС (рис. 3) не противоречат результатам других авторов. Однако зарегистрированное избыточное содержание индия на поверхности эпитаксиального слоя твердого раствора требует объяснения. Для изучения соотношения элементов на поверхности компоненты спектра РФЭС были разложены с учетом коэффициентов сечения ионизации и функции пропускания анализатора. В результате проведенных оценок оказалось, что содержание индия на поверхности до химической обработки относительно всех металлов было порядка 60 at.%. Для сравнения то же содержание, усредненное по толщине пленки, полученное методом рентгеновской спектроскопии (для образца, спектр РФЭС которого приведен на рис. 3) было всего 2.4 at.%. Такое гигантское различие может быть связано только со спецификой встраивания индия в решетку PbSnTe во время процесса МЛЭ. Это является особенностью именно данного метода получения рассматриваемого соединения, так как при выращива-

нии кристаллов из расплавов по методу Бриджмена и Чохральского подобного расслоения компонентов не наблюдается [3]. Это различие связано с тем, что получение пленок твердого раствора методом МЛЭ происходит в условиях далеких от условий термодинамического равновесия. Можно предположить, что в процессе роста из-за низкой эффективности встраивания индия в кристаллическую решетку материала, происходит его накопление на поверхности. Таким образом, в зависимости от соотношения потоков осаждаемых компонентов (PbTe, SnTe и InTe), а также температуры подложки, начиная с какого-то момента, реализуется механизм „пар–жидкость–кристалл“ [12]. Поскольку температура подложки во время роста кристалла (330–360)°C существенно выше температуры плавления индия и его сплавов, то наличие жидкой фазы на поверхности вполне вероятно. Кроме того, после окончания роста процесс охлаждения образца даже при соблюдении одного и того же температурного режима может идти с разной скоростью. Это обусловлено и различным типом подложки (BaF₂ и CaF₂/BaF₂/Si), разницей в толщине подложки

одного типа, в толщине осажденного эпитаксиального слоя.

Заключение

Методом АСМ получены 3D-рельефы поверхности эпитаксиальных слоев твердого раствора PbSnTe с и без индия, вводимого во время роста. Представленные спектры РФЭС поверхности PbSnTe:In после эпитаксии показывают, что до травления поверхности в HCl-iPA на поверхности присутствует избыточный индий. Показано, что химическая обработка образца приводит к удалению оксидов и металлов, что изменяет состав его поверхности. Зарегистрированное методом РФЭС обогащение поверхности эпитаксиальной пленки твердого раствора индием, а также особенности топологии связаны со спецификой встраивания данного компонента в кристаллическую решетку материала.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.П. Супруну за обсуждение результатов и сделанные замечания.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-02-00324.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.W. Liu, W.H. Duan, L. Fu. Phys. Rev. B, **88**, 241303(R) (2013). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.241303>
- [2] S.Y. Xu, C. Liu, N. Alidoust, M. Neupane, D. Qian, I. Belopolski, J.D. Denlinger, Y.J. Wang, H. Lin, L.A. Wray, G. Landolt, B. Slomski, J.H. Dil, A. Marcinkova, E. Morosan, Q. Gibson, R. Sankar, F.C. Chou, R.J. Cava, A. Bansil, M.Z. Hasan. Nature Communication, **3**, 1192 (2012). DOI: [10.1038/ncomms2191](https://doi.org/10.1038/ncomms2191)
- [3] Г.А. Каложная, К.В. Киселева. Труды физического института, **177**, 5 (1987).
- [4] D.V. Shamshur, S.A. Nemov, R.V. Parfen'ev, M.S. Kononchuk, V.I. Nizhankovskii. Physic of Solid State, **50**, 2028 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1134/S106378340811005X>
- [5] Ruidan Zhong, John Schneeloch, Qiang Li, Wei Ku, John Tranquada, Genda Gu. Crystals, **7**(2), 55 (2017). DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst7020055>
- [6] А.Н. Акимов, В.Г. Ерко, В.В. Кубарев, Е.Л. Молодцова, А.Э. Климов, В.Н. Шумский. ФТП, **40**(2), 169 (2006). [A.N. Akimov, V.G. Erkov, V.V. Kubarev, E.L. Molodtsova, A.E. Klimov, V.N. Shumskii. Semiconductors, **40**, 164 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782606020096>]
- [7] R.F.C. Farrow. In: *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*, ed. by L.L. Chang, K. Ploog (Dordrecht. Martinus Nijhoff Publishers, 1985), p. 227.
- [8] R.S. Srinivasa, J.G. Edwards. Monatshefte fur Chemie, **117**, 695 (1986).
- [9] А.Е. Климов, Д.В. Кривопалов, И.Г. Неизвестный, В.Н. Шумский, Н.И. Петиков, М.А. Торлин, Е.В. Федосенко. Appl. Surf. Sci., **78**, 413 (1994). DOI: [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90065-5](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90065-5)
- [10] Б.А. Логинов, П.Б. Логинов, В.Б. Логинов, А.Б. Логинов. Наноиндустрия, **12**(6(92)), 352 (2019). DOI: [10.22184/1993-8578.2019.12.6.352.364](https://doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.6.352.364)
- [11] А.С. Тарасов, Д.В. Ищенко, А.Н. Акимов, О.И. Ахундов, В.А. Голяшов, А.Э. Климов, Н.С. Пашин, С.П. Супрун, Е.В. Федосенко, В.Н. Шерстякова, О.Е. Терещенко. ЖТФ, **11**(89), 1795 (2019). DOI: [10.21883/JTF.2019.11.48347.128-19](https://doi.org/10.21883/JTF.2019.11.48347.128-19) [A.S. Tarasov, D.V. Ishchenko, A.N. Akimov, I.O. Akhundov, V.A. Golyashov, A.E. Klimov, N.S. Pashchin, S.P. Suprun, E.V. Fedosenko, V.N. Sherstyakova, O.E. Tereshchenko. Tech. Phys., **11**(64), 1704 (2019). DOI: [10.1134/S1063784219110264](https://doi.org/10.1134/S1063784219110264)]
- [12] Е.И. Гиваргизов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **9**, 89 (2007).