

Определение потока и энергии активации десорбции фосфора при отжиге в потоке мышьяка подложки InP(001) в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии

© Д.А. Колосовский, Д.В. Дмитриев, С.А. Пономарев, А.И. Торопов, К.С. Журавлев

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: d.kolosovsky@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Экспериментально исследован процесс десорбции фосфора с *epi-ready* подложек InP(001) при высокотемпературном отжиге в потоке мышьяка. При отжиге на поверхности формируется твердый раствор InPAs и островки InAs. Предложена оригинальная методика определения количества атомов фосфора, десорбирующихся с поверхности, путем определения количества атомов мышьяка в твердом растворе InPAs и островках InAs. Поток фосфора, десорбирующий с поверхности, повышается от $1 \cdot 10^{-4}$ монослоя $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре отжига 500°C до $7.3 \cdot 10^{-4}$ монослоя $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при 540°C . Энергия активации процесса десорбции фосфора составляет 2.7 ± 0.2 эВ.

Ключевые слова: фосфид индия, отжиг, десорбция, энергия активации.

DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52754.09

1. Введение

Подложки фосфида индия (InP) активно используют в методах молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы (МОСГФЭ) для роста гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) [1,2], поскольку фосфид индия имеет высокую подвижность носителей заряда, прямую запрещенную зону и большой радиус экситонов Бора [3,4], что делает фосфид индия перспективной технологической платформой для современной элементной базы радиофотоники [5]. Платформа на основе InP позволяет создавать полностью монокристаллические интегральные радиофотонные схемы, а ГЭС, решеточно-согласованные с InP, обладают превосходными оптическими свойствами, позволяют генерировать, усиливать и регистрировать свет, модулировать и управлять световым потоком [6,7]. Процесс роста ГЭС начинается с удаления аморфного окисного слоя подложки. Обычно его удаляют высокотемпературным отжигом в сверхвысоком вакууме [8]. Однако температура полного удаления окисного слоя, которая составляет $\sim 500^\circ\text{C}$ [9], выше температуры десорбции фосфора и образования индиевых капель, которая составляет $\sim 350^\circ\text{C}$ [10,11]. Поэтому для предотвращения диссоциации поверхности отжиг подложек InP проводят в потоке фосфора или мышьяка [9].

Фосфор стараются не использовать в процессе отжига подложек, поскольку его сложно удалить из ростовой камеры, а наличие фосфора в ростовой камере в процессе роста ГЭС приводит к его неконтролируемому встраиванию в эпитаксиальные слои [12]. Встраивание фосфора в эпитаксиальные слои приводит к формированию четверных интерфейсных слоев с шероховатыми

гетерограницами [13]. Отжиг в потоке мышьяка предпочтительнее, поскольку мышьяк легче удаляется из ростовой камеры, а ГЭС на основе мышьяка имеют более гладкие гетерограницы и позволяют создавать приборы с более широким диапазоном рабочих температур [14].

Однако в процессе отжига InP в потоке мышьяка происходит обменное взаимодействие между фосфором и мышьяком [15–17], в результате которого мышьяк занимает место фосфора в кристаллической решетке. При взаимодействии потока мышьяка с атомарно-чистой поверхностью происходит полное замещение фосфора мышьяком в приповерхностном слое подложки (1.3–2.6 бислоя) и формирование напряженных слоев InAs [11]. Механизмы протекания этих процессов хорошо изучены и обсуждались ранее [18–20]. Поток десорбирующего с поверхности фосфора и его энергию активации определяли в работах [21–23]. Значения энергий активации приведены в табл. 1.

При наличии окисного слоя на поверхности InP отжиг в потоке мышьяка приводит к другому состоянию поверхности. Процесс обменного взаимодействия усложняется, поверхность имеет более сложную морфологию и состав. На поверхности формируется твердый раствор

Таблица 1. Сравнение энергий активации десорбции фосфора, полученных различными исследовательскими группами

Энергия активации, эВ	Ссылка
3.36	Lee et al. [21]
2.96	Kobayashi and Kobayashi [22]
2.4	Sun et al. [23]

InPAs с InAs-островками [24–27]. Состав твердого раствора и плотность островков зависят от условий отжига. Основной причиной трансформации поверхности в этом случае все также остается десорбция фосфора с поверхности. Для построения модели зародышеобразования и понимания начальных процессов роста ГЭС в такой системе необходимо знать значение потока фосфора, десорбирующего с поверхности, и его энергию активации.

В данной работе предложена методика определения потока фосфора, десорбирующего с поверхности, и его энергии активации из данных о морфологии и элементном составе поверхности InP(001), отожженной в потоке мышьяка. Определен поток фосфора, десорбирующий с поверхности, при типичных температурах отжига InP в мышьяке и его энергию активации.

2. Методика определения потока десорбирующего фосфора

На рис. 1 представлено схематическое изображение поверхности *epi-ready* подложки InP(001) после высокотемпературного отжига в потоке мышьяка. Для формирования InAs-островка и твердого раствора InPAs необходимы атомы индия, фосфора и мышьяка. Будем считать, что в InAs-островках количество атомов индия и мышьяка соотносится 1:1. Источником атомов индия может служить аморфный окисный слой, который состоит из In_2O_3 , InPO_3 , InPO_4 , $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ [28–31]. Видно, что в окисном слое присутствуют атомы индия, которые могут участвовать в процессе формирования твердого раствора и островков. Также индий может поступать на поверхность из InP-подложки за счет разрыва связи с атомами пятой группы. Поскольку коэффициент десорбции фосфора выше коэффициента десорбции мышьяка в ~ 100 раз [32,33] и по термодинамической модели SEKI константа химической реакции образования InAs больше, чем константа химической реакции образования InP [34], то разрыв связи атомов индия с атомами фосфора более вероятен, чем разрыв связи атомов индия с атомами мышьяка. После разрыва связи атомов индия с атомами фосфора, последние десорбируют с поверхности, а первые взаимодействуют с мышьяком, который поступает на поверхность подложки из молекулярного источника. Таким образом, видно, что если определить количество атомов индия в твердом растворе InPAs и InAs-островках, поступивших за счет разрыва связи с фосфором, можно определить количество атомов фосфора, десорбирующих с поверхности.

Для исключения атомов индия, поступающих из окисного слоя, будем рассматривать твердый раствор InPAs и InAs-островки в двух временных точках. Первой временной точкой является момент образования структуры (4×2) на дифракционной картине, свидетельствующей об атомарно-чистой поверхности подложки [35]. Образование атомарно-чистой поверхности указывает на то, что все атомы индия из окисного слоя встроились в

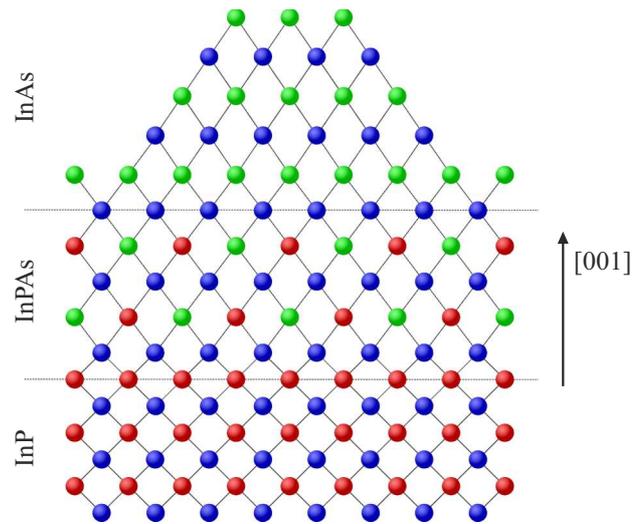


Рис. 1. Схематическое изображение кристаллической решетки подложки InP(001) после высокотемпературного отжига в потоке мышьяка. Индий — синий, фосфор — красный, мышьяк — зеленый. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

кристаллическую структуру. Второй временной точкой будет являться двухминутная выдержка в потоке мышьяка, при температуре формирования структуры (4×2) , поскольку 2 минуты — типичное время перехода между процессом отжига к процессу роста ГЭС. Определив разницу в количестве атомов мышьяка в твердом растворе InPAs и InAs-островках, между этими двумя временными точками, можно исключить количество атомов индия, источником которых являлся окисный слой.

3. Методика проведения эксперимента

Для исследований использовались *epi-ready* подложки InP(001) фирмы AXT. Отжиг образцов проводился в ростовой камере установки МЛЭ Riber Compact 21T. Установка оснащена инфракрасным пирометром „Ircop Modline Plus“ для *in situ* контроля температуры подложки. Предварительная калибровка показаний пирометра проводилась по температуре реконструкционных переходов на поверхности InP [36,37]. Погрешность измерения температуры составляла 1%. Система дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) использовалась для *in situ* контроля процессов на поверхности подложки. Для анализа дифракционных картин использовалась система kSA 400 фирмы k-Space Associates. Вариация потока мышьяка F_{As} осуществлялась вентильным источником модели VAC 500. Данные о потоке мышьяка снимались специальным вакуумным датчиком — ионизационной лампой „Bayard-Alpert JBA“. Во время измерений лампа помещалась в положение под подложкой, а после измерений убиралась в специальную полость ростовой камеры. Анализ морфологии поверх-

Таблица 2. Значения F_{As} и T_{sub} , при которых формируется структура (4×2) [24]

T_{sub} ($^{\circ}C$)	F_{As} , Топр
500	$1.1 \cdot 10^{-5}$
520	$1.63 \cdot 10^{-5}$
540	$2.5 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3. Значения постоянной решетки твердого раствора InPAs и InAs [24]

T_{sub} ($^{\circ}C$)	a_0 , нм	
	InPAs	InAs
500	0.5894	0.60583
520	0.5930	
540	0.5946	

Таблица 4. Количество атомов мышьяка в твердом растворе InPAs и InAs-островках

T_{sub} ($^{\circ}C$)	N_{As} , $cm^{-2} \cdot nm^{-1}$		
	InPAs	InAs	
		$t = 0$ с	$t = 120$ с
500	$2.5 \cdot 10^{14}$	$5.8 \cdot 10^{12}$	$1.3 \cdot 10^{13}$
520	$6.5 \cdot 10^{14}$	$6.5 \cdot 10^{12}$	$2.5 \cdot 10^{13}$
540	$7.8 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$	$6.3 \cdot 10^{13}$

ности исследуемых образцов проводился с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Bruker Multimode 8 и программного комплекса Gwyddion.

Экспериментальные образцы были поделены на две серии. Отжиг образцов первой серии завершался при получении сверхструктуры (4×2) , образцы второй серии дополнительно выдерживались 2 мин в F_{As} при температуре отжига (T_{sub}), равной температуре формирования структуры (4×2) , после чего процесс отжига завершался. Контроль образования структуры (4×2) осуществлялся методом ДБЭО. Температура подложки при отжиге изменялась со скоростью $\sim 10^{\circ}C/мин$. После завершения отжига образцы охлаждались в потоке мышьяка со скоростью $\sim 50^{\circ}C/мин$. Значения F_{As} при T_{sub} , при которых формируется структуры (4×2) , представлены в табл. 2. Выбор температур отжига 500, 520 и $540^{\circ}C$ был сделан потому, что это типичные температуры отжига подложки InP и роста ГЭС.

Состав твердого раствора и его постоянная решетка определялись методом ДБЭО. Подробно методика измерения состава и постоянной решетки описана в [24,25,27]. Количество атомов мышьяка в твердом растворе InPAs и InAs определялось делением объема твердого раствора InPAs и InAs-островков на объем элементарной ячейки InAs. Объем InAs-островков опреде-

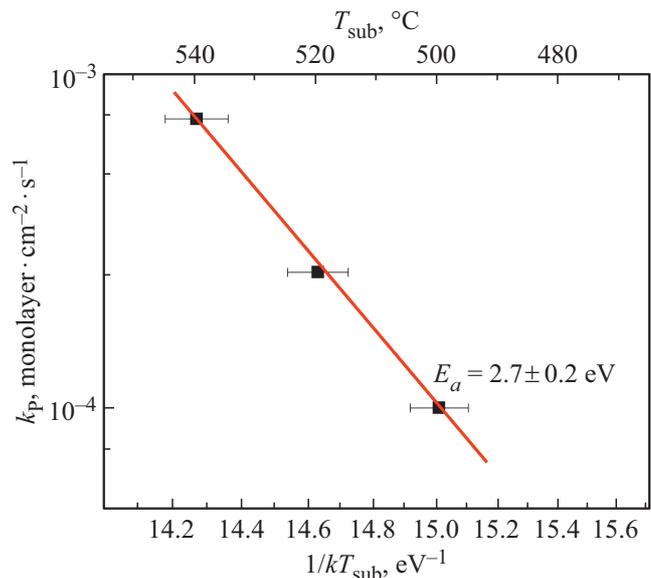
лялся методом АСМ. Значения постоянной решетки (a_0) твердого раствора InPAs и InAs-островков приведены в табл. 3.

4. Экспериментальные результаты

В табл. 4 представлены данные о количестве атомов мышьяка (N_{As}) на $1 cm^2$ в твердом растворе InPAs и InAs-островках в случае прекращения отжига после формирования структуры (4×2) ($t = 0$ с), а также после двухминутной выдержки в потоке мышьяка после формирования структуры (4×2) ($t = 120$ с). Для твердого раствора InPAs представлены данные только для $t = 0$ с, поскольку методом ДБЭО не было зафиксировано изменение состава твердого раствора в течение двухминутной выдержки в потоке мышьяка [27]. Толщина слоя InPAs, которая использовалась при определении количества атомов мышьяка, составляла 1 нм [24], что соотносится с глубиной проникновения электронного пучка в кристалл при энергии электронов 12 кВ и угле падения $\sim 3^{\circ}$, равной примерно 1 нм [38].

Из табл. 4 видно, что количество атомов мышьяка при $t = 0$ и 120 с изменяется только в InAs-островках. Поэтому, определив разницу в количестве атомов мышьяка в InAs между $t = 0$ и 120 с, поделив на время выдержки в потоке мышьяка и на количество атомов фосфора в одном монослое, можно определить, какая часть монослоя фосфора (k_p) десорбирует в единицу времени с $1 cm^2$. Зависимость k_p от T_{sub} приведена на рис. 2. Из аппроксимации зависимости k_p от T_{sub} функцией $k_p = A \cdot \exp^{-E_a/kT_{sub}}$ была определена энергия активации десорбции фосфора (E_a), которая составила 2.7 ± 0.2 эВ.

Энергия активации десорбции фосфора включает в себя энергии нескольких элементарных процессов: об-

**Рис. 2.** График зависимости k_p от температуры отжига.

разование атома фосфора за счет разрыва химической связи In-P и миграция фосфора по поверхности террасы, а также испарение атома фосфора в вакуум. Значение энергии каждого элементарного процесса зависит от экспериментальных условий. Установлено, что изменение общего давления в реакторе МОСГФЭ от 10 до 5–20 кПа приводит к изменению скорости десорбции [39]. Также на скорость десорбции фосфора влияют димеры фосфора [39,40], которые наблюдаются на поверхности InP(001) со структурой (2×2) при давлении 10^{-2} Торр трибутилфосфина и температуре 530°C . Очевидно, что наличие приповерхностного слоя InPAs с InAs-островками на поверхности InP(001) со структурой (4×2) также влияет на скорость десорбции фосфора. Поэтому напрямую сравнивать полученное значение энергии активации десорбции фосфора с литературными данными не представляется возможным.

Одним из важных приложений исследования, представленного здесь, является контроль состава пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ во время МЛЭ. Эти полупроводниковые твердые растворы часто используются в фотонных устройствах [41,42]. Их сложно вырастить, потому что небольшие изменения в количестве мышьяка, подаваемого в ростовую камеру из молекулярного источника, приводят к большим изменениям атомной доли мышьяка (y) в пленке, поскольку температура роста таких слоев выше температуры десорбции фосфора. Знание потока десорбирующего фосфора и энергии его активации имеет большое значение для определения состава пленки.

5. Заключение

В работе экспериментально исследован процесс десорбции фосфора с *epi-ready* подложек InP(001) при высокотемпературном отжиге в потоке мышьяка. Предложена оригинальная методика определения количества атомов фосфора, десорбирующих с поверхности. При отжиге на поверхности формируется твердый раствор InPAs и островки InAs, в формировании которых участвуют атомы индия, поступающие на поверхность за счет разрыва связи с атомами фосфора. Из изменения количества атомов мышьяка между образцами, отжиг которых закончился при формировании структуры (4×2) и дополнительно выдержанных в потоке мышьяка 2 мин после формирования структуры (4×2) , было определено количество атомов индия, разорвавших связь с фосфором, и, как следствие, был определен поток десорбирующего с поверхности фосфора. Поток фосфора, десорбирующий с поверхности, повышается от $1 \cdot 10^{-4}$ монослоя $\cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре отжига 500°C до $7.3 \cdot 10^{-4}$ монослоя $\cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 540°C . Энергия активации процесса десорбции фосфора составила 2.7 ± 0.2 эВ.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИФП СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Lee, M. Winslow, C.H. Grein, S.H. Kodati, A.H. Jones, D.R. Fink, P. Das, M.M. Hayat, T.J. Ronningen, J.C. Campbell, S. Krishna. *Sci. Rep.*, **10**, 16735 (2020).
- [2] J.A. del Alamo. *Nature*, **479**, 317 (2011).
- [3] W.C. Huang, C.T. Horng. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 3565 (2011).
- [4] H. Yoo, K.S. Lee, S. Nahm, G.W. Hwang, S. Kim. *Appl. Surf. Sci.*, **578**, 151972 (2022).
- [5] R. Nagarajan, M. Kato, J. Pleumeekers, P. Evans, S. Corzine, S. Hurr, A. Dentai, S. Myrthy, M. Missey, R. Muthiah, R. Salvatore, C. Joyner, R. Schneider, M. Ziari, F. Kish, D. Welch. *IEEE J. Select. Topics Quant. Electron.*, **16**, 1119 (2010).
- [6] K.S. Zhuravlev, A.L. Chizh, K.B. Mikitchuk, A.M. Gilinsky, I.B. Chistokhin, N.A. Valisheva, D.V. Dmitriev, A.I. Toropov, M.S. Aksenov. *J. Semicond.*, **43**, 012302 (2022).
- [7] D.V. Dmitriev, N.A. Valisheva, A.M. Gilinsky, I.B. Chistokhin, A.I. Toropov, K.S. Zhuravlev. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **475**, 012022 (2019).
- [8] Д.В. Дмитриев, Д.А. Колосовский, А.И. Торопов, К.С. Жывравлев. *Автоматрия*, **57** (5), 1 (2021).
- [9] R. Averbeck, H. Riechert, H. Schlotterer. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1732 (1991).
- [10] S. Kanjanachuchai, T. Wongpinij, C. Euaruksakul, P. Photongkam. *Appl. Surf. Sci.*, **542**, 148549 (2021).
- [11] C.H. Li, L. Li, D.C. Law, S.B. Visbeck, R.F. Hicks. *Phys. Rev. B*, **65**, 205322 (2002).
- [12] G.J. Davies, R. Heckingbottom, H. Ohno, C.E.C. Wood, A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 290 (1980).
- [13] S.L. Zuo, W.G. Bi, C.W. Tu, E.T. Yu. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 2395 (1998).
- [14] A. Chen, E. Murphy. *Broadband optical modulators: Science, Technology, and Applications* (Boca Raton, CRC Press, 2012).
- [15] H. Ikeda, Y. Miura, N. Takahashi, A. Koukitu, H. Seki. *Appl. Surf. Sci.*, **82**, 257 (1994).
- [16] Z. Sobiesierski, D.I. Westwood, P.J. Parbrook, K.B. Ozanyan, M. Hopkinson, C.R. Whitehouse. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1423 (1997).
- [17] N. Kobayashi, Y. Kobayashi. *J. Cryst. Growth*, **124**, 525 (1992).
- [18] J.M. Moison, M. Bensoussan, F. Houzay. *Phys. Rev. B*, **34** (3), 2018 (1986).
- [19] G. Hollinger, D. Gallet, M. Gendry, C. Santinelli, P. Viktorovitch. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 832 (1990).
- [20] J.M. Moison, C. Guille, M. Van Rompay, F. Barthe, F. Houzay, M. Bensoussan. *Phys. Rev. B*, **39**, 1772 (1989).
- [21] T.W. Lee, H. Hwang, Y. Moon, E. Yoon. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2663 (1999).
- [22] N. Kobayashi, Y. Kobayashi. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt 2*, **30**, L1699 (1991).

- [23] Y. Sun, D.C. Law, S.B. Visbeck, R.F. Hicks. Surf. Sci., **513**, 256 (2002).
- [24] D.V. Dmitriev, D.A. Kolosovsky, T.A. Gavrilova, A.K. Gutakovskii, A.I. Toropov, K.S. Zhuravlev. Surf. Sci., **710**, 121861 (2021).
- [25] D.V. Dmitriev, I.A. Mitrofanov, D.A. Kolosovsky, A.I. Toropov, K.S. Zhuravlev. 21st Int. Conf. Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM), **5** (2020).
- [26] D. Kolosovsky, D. Dmitriev, T. Gavrilova, A. Toropov, A. Kozhukhov, K. Zhuravlev. IEEE 22nd Int. Conf. Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM), **17** (2021).
- [27] Д.В. Дмитриев, Д.А. Колосовский, Е.В. Федосенко, А.И. Торопов, К.С. Журавлев. ФТП, **55** (10), 877 (2021).
- [28] G. Hollinger, E. Bergignat, J. Joseph, Y. Robach. J. Vac. Sci. Technol. A, **3**, 2082 (1985).
- [29] Y.S. Lee, W.A. Anderson. J. Appl. Phys., **65** (10), 4051 (1989).
- [30] A. Nelson, K. Geib, C.W. Wilmsen. J. Appl. Phys., **54** (7), 4134 (1983).
- [31] N. Shibata, H. Ikoma. Jpn. J. Appl. Phys., **31** (12R), 3976 (1992).
- [32] M.B. Panish, J.R. Arthur. J. Chem. Therm., **2** (3), 299 (1970).
- [33] J.R. Arthur. J. Phys. Chem. Sol., **28** (11), 2257 (1967).
- [34] H. Seki, A. Koukitli. J. Cryst. Growth, **78** (2), 342 (1986).
- [35] S. Katsura, Y. Sugiyama, O. Oda, M. Tacano. Appl. Phys. Lett., **62**, 1910 (1993).
- [36] Q.-K. Xue, T. Hashizume, T. Sakurai. Progr. Surf. Sci., **56**, 1 (1997).
- [37] A.Y. Cho, J.C. Tracy. US Patent № 3,969,164.
- [38] H. Yamaguchi, Y. Horikoshi. Phys. Rev. B, **44**, 5897 (1991).
- [39] O. Feron, M. Sugiyama, W. Asawamethapant, N. Futakuchi, Y. Feurprier, Y. Nakano, Y. Shimogaki. Appl. Surf. Sci., **157**, 318 (2000).
- [40] L. Li, B.-K. Han, D. Law, C.H. Li, Q. Fu, R.F. Hicks. Appl. Phys. Lett., **75**, 683 (1999).
- [41] D. Yap, K.R. Elliott, Y.K. Brown, A.R. Kost, E.S. Ponti. IEEE Phot. Techn. Lett., **13**, 26 (2001).
- [42] H. Takeuchi, K. Tsuzuki, K. Sato, M. Yamamoto, Y. Itaya, A. Sano, M. Yoneyama, T. Otsuji. IEEE J. Select. Topics Quant. Electron., **3**, 336 (1997).

Редактор Г.А. Оганесян

Determination of the flow and activation energy of phosphorus desorption during annealing of an InP(001) substrate in an arsenic flux under molecular beam epitaxy conditions

D.A. Kolosovsky, D.V. Dmitriev, S.A. Ponomarev, A.I. Toropov, K.S. Zhuravlev

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract We report experimental study of phosphorus desorption from *epi-ready* InP(001) substrates during high-temperature annealing in an arsenic flux. InPAs solid solution and InAs islands form on the surface in the process of annealing. The original method is proposed for determining the number of phosphorus atoms desorbing from the surface by determining the number of arsenic atoms in the InPAs solid solution and InAs islands. The flux of phosphorus desorbing from the surface increases from $1 \cdot 10^{-4}$ monolayer $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ at 500°C annealing temperature to $7.3 \cdot 10^{-4}$ monolayer $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ at 540°C. The activation energy of the phosphorus desorption process is 2.7 ± 0.2 eV.