

# Особенности формирования гетерограниц (Al,Ga)Sb/InAs при молекулярно-пучковой эпитаксии

© П.В. Неклюдов, С.В. Иванов, Б.Я. Мельцер, П.С. Копьев

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

(Получена 25 февраля 1997 г. Принята к печати 5 марта 1997 г.)

Мы представляем термодинамическую модель процесса формирования методом молекулярно-пучковой эпитаксии гетерограниц типа InSb, GaAs и AlAs в гетероструктурах с квантовыми ямами (Al,Ga)Sb/InAs. Максимальная критическая температура формирования планарной гетерограницы типа InSb на буферном слое (Al,Ga)Sb  $T \approx 390^\circ\text{C}$ , полученная из сравнения давления молекул  $\text{Sb}_4$  во внешнем потоке с их равновесным давлением над напряженным монослоем на гетерогранице, хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными. В противоположность этому, критическая температура образования гетерограницы типа AlAs (GaAs), соответствующая началу интенсивного переиспарения As, имеет величину много большую, чем обыкновенно используемые температуры роста ( $350\text{--}550^\circ\text{C}$ ).

## Введение

При разработке технологии выращивания методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) эффективных источников излучения на основе (Al,Ga,In)(As,Sb)-гетероструктур с квантовой ямой (КЯ) и короткопериодными сверхрешетками (КСР) кроме обычных технологических факторов, обеспечивающих получение высококачественных слоев с заданными свойствами, необходимо принимать во внимание тип химической связи на гетерогранице (ГГ) (AlGa)Sb/InAs в КЯ и напряженных КСР. Дело в том, что при переходе через такую ГГ одновременно изменяются сорта атомов как в катионной, так и в анионной подрешетках, располагаясь на ГГ двумя возможными способами: "InSb-подобная" ГГ формируется, когда слой InAs заканчивается атомами In, в то время как слой Al(Ga)Sb начинается с атомов Sb. В другом случае атомы As из слоя InAs и атомы Al или Ga из слоя Al(Ga)Sb формируют "Al(Ga)As-подобную" ГГ, на которой образуются связи Al-As или Ga-As [1].

Как было показано ранее, ГГ каждого типа может быть намеренно сформирована при росте методом МПЭ путем выбора соответствующей последовательности работы индивидуальных заслонок молекулярных пучков Al(Ga), Sb, In и As [1]. Наблюдалось также значительное влияние типа ГГ на электрические и оптические характеристики КЯ [2], с заметным преимуществом ГГ типа InSb. Дальнейшие детальные исследования ГГ с помощью метода Рамановского рассеяния выявили значительные трудности в получении ГГ типа AlAs при температурах роста  $T_s > 350^\circ\text{C}$  [3], а также явную зависимость интенсивности пика от гетерограницы типа InSb в рамановском спектре от температуры роста, что было интерпретировано как увеличение неровности сформированной ГГ типа InSb при повышении температуры роста [4].

## Термодинамический анализ

В рамках термодинамики формирование ГГ типа Al(Sb-In)As, Sb(Al-As)In, Ga(Sb-In)As и Sb(Ga-As)In можно представить как начальную стадию псевдоморфного роста — на подложке, сильно рассогласованной по параметру решетки с эпитаксиальным слоем, — рассматривавшуюся ранее для процессов роста GaSb методом МПЭ на подложке GaAs [5] и InSb — на GaAs [6]. По аналогии можно предположить, что упругое напряжение, возникающее при формировании переходного монослоя (МС) на ГГ, вызывает сильное увеличение парциального давления элемента V группы над этим МС. В результате такое равновесное давление, являющееся возрастающей функцией от температуры, может превысить давление молекул V группы во внешнем потоке ( $10^{-5} \div 10^{-6}$  Torr), обычно используемое при МПЭ. Данный эффект может привести к обеднению поверхности формируемого на ГГ монослоя по атомам V группы и, как следствие, к невозможности формирования совершенной ГГ требуемого типа. В этом случае равновесие двух фаз газ-(твердая фаза) сменяется на трехфазное равновесие газ-(жидкая фаза)-(твердая фаза). Следовательно, в данном случае необходимо рассмотреть равновесные давления молекул элементов V группы ( $\text{As}_2$ ,  $\text{Sb}_4$ ) над соответствующим ликвидусом элемента III группы для каждого бинарного соединения, способного образовываться на ГГ в условиях сильного упругого напряжения.

Реакция образования при МПЭ (испарения) соединения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (в дальнейшем обозначаемом как АВ, где А — In, Ga или Al и В — Sb или As) вместе с соответствующим уравнением действующих масс выглядит следующим образом:

$$A_{\text{gas}} + \frac{1}{n}(B_n)_{\text{gas}} = AB_{\text{sol}}, \quad (1)$$

$$K_{\text{AB}}^{-1}(T) = P_A(P_B)^{1/n}, \quad (2)$$

где  $A_{\text{gas}}$  и  $(B_n)_{\text{gas}}$  — молекулы в газовой фазе,  $AB_{\text{sol}}$  — соединение АВ в твердой фазе;  $n$  — число атомов в молекуле V группы ( $n = 2$  для As [7] и  $n = 4$  для Sb [5]) в интересующем нас диапазоне температур роста  $T_s$ ),  $K_{AB}(T)$  — константа равновесия реакции (1),  $P_A P_B$  — равновесные парциальные давления над поверхностью АВ. Минимальное давление молекул V группы во внешнем потоке  $P_B^0$ , позволяющее выращивать слой АВ без образования на поверхности роста капель, обогащенный элементом III группы, при данной скорости роста, т.е. заданных величинах  $P_A^0$  и  $T_s$  может быть записано как

$$P_{B,\text{min}}^0 = \frac{1}{n} \sqrt{m_B/m_A} (P_A^0 - P_A^{A-L}) + P_B^{A-L}, \quad (3)$$

где  $m_A/m_B$  — молярные массы;  $P_A^{A-L}$  и  $P_B^{A-L}$  — равновесные парциальные давления молекул III и V групп, соответственно, над ликвидусом А–АВ фазовой диаграммы соединения АВ в соответствии с выражением (2). Далее, равновесные парциальные давления атомов III группы над ликвидусом А–АВ могут быть записаны в виде

$$P_A^{A-L} = P_A^L [A_L] \gamma_A, \quad [A_L] + [B_L] = 1, \quad (4)$$

где  $P_A^L$ ,  $\gamma_A$  и  $[A_L]$  — равновесное давление атомов III группы над чистым расплавом, коэффициент активности элемента в жидкой фазе и концентрация компонента А в жидкой фазе (в мол%) соответственно;  $[B_L]$  — концентрация В в жидкой фазе. Коэффициент активности представляет собой величину

$$\gamma_A = \exp[\alpha(T)[B_L]^2/kT], \quad (5)$$

где  $\alpha(T)$  — параметр взаимодействия в жидкой фазе,  $k$  — константа Больцмана. Результирующее выражение для равновесного парциального давления  $P_B^{A-L}$  в случае роста соединений, согласованных по параметру решетки, может быть получено из (2) и (4):

$$(P_B^{A-L})^{1/n} = K_{AB}^{-1} P_A^{A-L}. \quad (6)$$

Для псевдоморфного гетероэпитаксиального роста монослоя на ГГ необходимо принимать во внимание дополнительную свободную энергию Гиббса  $\Delta G_{\text{str}}$ , обусловленную упругим напряжением, с соответствующим изменением энтальпии [8]

$$\Delta H_{\text{str}} = 2G[(1 + \nu)/(1 - \nu)]V_m [(a - a_0)/a_0]^2, \quad (7)$$

где  $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$  — отношение Пуассона;  $V_m$  — молярный объем буферного слоя (в м<sup>3</sup>/моль);  $G = (1/2)C_{44}$  (для поверхности (100)),  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , и  $a$  — коэффициенты упругости и постоянная решетки ненапряженного бинарного соединения, формируемого на ГГ соответственно. Поскольку  $P_A^{A-L}$ , являясь давлением над ликвидусом А–АВ, не изменяется при наличии напряжения, эта величина оказывается единственным изменяемым параметром в выражении (2) вследствие

**Таблица 1.** Постоянная решетки  $a_0$  и коэффициенты упругости  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  для соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$

Соединение	$a_0, \text{ \AA}$ ( $T = 300 \text{ K}$ )	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
		$10^{11} \text{ дин/см}^2$		
GaAs	5.6533	12.10	5.42	6.04
AlAs	5.6605	12.50	5.34	5.42
InAs	6.0584	8.32	4.50	3.95
GaSb	6.0959	8.83	4.10	4.44
AlSb	6.1355	8.70	4.30	4.07
InSb	6.4794	6.10	3.00	2.90

*Примечание.* Приведенные значения величин взяты из книги [9].

изменения  $\Delta G_{\text{str}}$ . При справедливом допущении о неизменности кристаллического порядка при псевдоморфном росте монослоя на буферном слое энтропия реакции  $S$  остается неизменной, т.е.  $\Delta S_{\text{str}} = 0$ . Следовательно, используя соответствующие константы из табл. 1 и температурные зависимости из табл. 2, равновесные парциальные давления молекул V группы над ликвидусом А–АВ для случая псевдоморфного формирования монослоя на ГГ могут быть записаны в виде

а) ГГ типа InSb на буфере AlSb ( $\Delta H_{\text{str}} = 6.34 \cdot 10^{-2}$  эВ):

$$(P_{\text{Sb}_4}^{\text{In-L}})_{\text{str}} = 3.09 \cdot 10^{15} \exp(-3.39/kT) \times \gamma_{\text{In}}^{-4} (1 - [\text{Sb}_L])^{-4}, \quad (8)$$

б) ГГ типа InSb на буфере GaSb ( $\Delta H_{\text{str}} = 7.84 \cdot 10^{-2}$  эВ):

$$(P_{\text{Sb}_4}^{\text{In-L}})_{\text{str}} = 3.09 \cdot 10^{15} \exp(-3.33/kT) \times \gamma_{\text{In}}^{-4} (1 - [\text{Sb}_L])^{-4}, \quad (9)$$

в) ГГ типа GaAs на буфере GaSb ( $\Delta H_{\text{str}} = 2.07 \cdot 10^{-1}$  эВ):

$$(P_{\text{As}_2}^{\text{Ga-L}})_{\text{str}} = 8.98 \cdot 10^{11} \exp(-3.54/kT), \quad (10)$$

г) ГГ типа AlAs на буфере AlSb ( $\Delta H_{\text{str}} = 2.11 \cdot 10^{-1}$  эВ):

$$(P_{\text{As}_2}^{\text{Al-L}})_{\text{str}} = 3.97 \cdot 10^8 \exp(-4.02/kT) \times \gamma_{\text{Al}}^{-2} (1 - [\text{As}_L])^{-2}. \quad (11)$$

Здесь энергии активации приведены в эВ, давление — в атм.

## Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены рассчитанные выше температурные зависимости равновесных парциальных давлений As и Sb над соответствующими напряженными соединениями монослоев ГГ, а также равновесное давление сурьмы  $P_{\text{Sb}_4}^{\text{In-L}}$  (кривая 1), рассчитанное в соответствии с выражением (6) для случая гомоэпитаксиального роста InSb/InSb, приведенное для сравнения. Пунктирные

**Таблица 2.** Константа равновесия реакции  $K_{AB}^{-1}$ , давление III группы над чистым расплавом  $P_A^L$ , коэффициент активности  $\alpha$  и концентрация  $[B_L]$  в жидкой фазе для соединений  $A^{III}B^V$

Параметр	InSb	GaAs	AlAs
$K_{AB}^{-1}$	$7.68 \cdot 10^{11} \exp(-3.31/kT)$	$2.73 \cdot 10^{11} \exp(-4.72/kT)$	$1.63 \cdot 10^{11} \exp(-5.39/kT)$
$P_A^L$ , атм.	$1.03 \cdot 10^5 \exp(-2.4/kT)$ [6]	$2.73 \cdot 10^{11} \exp(-4.72/kT)$ [10]	$8.18 \cdot 10^5 \exp(-3.17/kT)$ [9]
$[B_L]$ , мол%	$47 \exp(-0.33/kT)$ [11]	$\approx 0$ [11]	$26.6 \exp(-1.08/kT)$ [12]
$\alpha(T)$ , эВ [11]	$0.147 - 5.2 \cdot 10^{-4}T$	$0.223 - 3.93 \cdot 10^{-4}T$	$-0.276 - 2.38 \cdot 10^{-4}T$

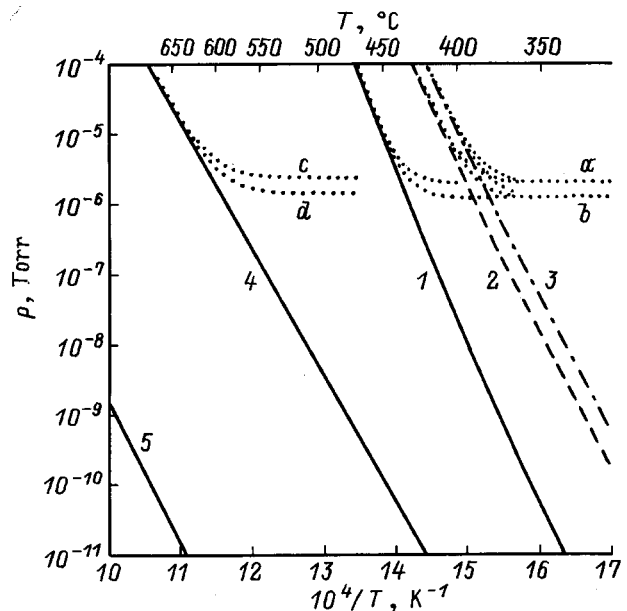
*Примечание.* Энергии активации приведены в эВ. Цифры в квадратных скобках — ссылки на работы, из которых взяты приведенные значения параметров.

линии представляют минимальные давления во внешних потоках молекул сурьмы и мышьяка (см. (3)), необходимые для обеспечения обогащения поверхности роста элементом V группы при росте псевдоморфных слоев InSb и GaAs на поверхности буферных слоев AlSb и GaSb при различных скоростях роста. Как видно из рисунка, формирование ГГ типа InSb на AlSb или на GaSb приводит к значительному (более 2 порядков) увеличению парциального давления Sb над ликвидусом In–InSb вплоть до давлений, обычно используемых при росте (AlGa)Sb, при критических температурах  $T_C \approx 390^\circ\text{C}$  и  $T_C \approx 380^\circ\text{C}$  для буферных слоев AlSb и GaSb соответственно. Дальнейшее превышение температуры роста  $T_s$  над  $T_C$  способно привести к интенсивному переиспарению Sb с поверхности, что препятствует образованию планарного однородного монослоя InSb на ГГ. Результаты данного термодинамического анализа находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами Сета и др. [13], которые показали, что намеренное внедрение монослоя InSb на гетерограница InAb/AlSb при  $T_s > 400^\circ\text{C}$  приводит к сбою осцилляций дифракции отраженных электронов высоких энергий. Села и др. [4] наблюдали с увеличением  $T_s$  систематическое возрастание интенсивности моды In–Sb в спектре рамановского рассеяния структур InAs/AlSb, выращенных при разных температурах. Данное поведение объяснялось увеличением числа связей In–Sb на ГГ, т.е. увеличением шероховатости ГГ. Наклон температурной зависимости интенсивности резко увеличивался при  $T_s = 440 \div 450^\circ\text{C}$ , что можно отнести к началу сильного переиспарения Sb с поверхности монослоя.

В противоположность случаю формирования ГГ типа InSb максимальные температуры образования монослоев GaAs или AlAs на ГГ с квантовой ямой (Al,Ga)Sb/InAs, как видно из рисунка, имеют величину много большую, чем температуры используемые при МПЭ этих гетероструктур ( $350 \div 550^\circ\text{C}$ ), несмотря на большее рассогласование по параметру решетки с буферными слоями GaSb или AlSb. Данный результат позволяет предположить, что ранее наблюдавшиеся трудности с получением ГГ типа AlAs и GaAs [3,14,15], вероятнее всего, обуславливаются температурными зависимостями реакций обмена As–Sb на ГГ или нарушением структуры монослоя AlAs, формируемого на AlSb, когда критиче-

ская толщина составляет менее 1-го монослоя [16], а не обедением поверхности As под действием напряжений.

Таким образом, из представленной термодинамической модели формирования гетерограницы (ГГ) с квантовой ямой (Al,Ga)Sb/InAs следует, что значительное увеличение равновесного парциального давления элемента V группы над формируемым монослоем (МС) под действием напряжений может помешать образованию желаемого типа ГГ при температурах роста, когда данное давление превосходит давление во внешнем потоке. Это может проявляться в заметном увеличении шероховатости ГГ из-за обеднения МС по атомам V группы. Макси-



Расчетные температурные зависимости равновесных парциальных давлений: 1–3 — молекул  $Sb_4$ ; 1 — над ликвидусом In–InSb в отсутствие рассогласования решеток; 2, 3 — при рассогласовании для случая формирования гетерограницы типа InSb на буферных слоях AlSb [2 — см. выражение (8)] и GaSb [3 — (9)]; 4, 5 — молекул  $As_2$  при рассогласовании решеток над ликвидусами Ga–GaAs [4 — (10)] и Al–AlAs [5 — (11)]. Пунктирными линиями показаны минимальные давления во внешнем потоке [см. выражение (5)] молекул  $Sb_4$  (a, b) и  $As_2$  (c, d) при различных скоростях роста, мкм/ч: a, c — 1; b, d — 0.6.

мальные температуры, соответствующие формированию планарной и однородной ГГ типа InSb, имеют величины  $T_C \approx 390^\circ\text{C}$  и  $T_C \approx 380^\circ\text{C}$  для буферных слоев AlSb и GaSb соответственно. Данные значения критических температур находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В рамках термодинамической модели планарные ГГ типа AlAs и GaAs могут формироваться во всем температурном диапазоне  $300 \div 550^\circ\text{C}$ .

На основе проведенного анализа была разработана технология формирования интерфейсов InSb на ГГ (Al,Ga)Sb/InAs, полностью свободных от связей типа Ga–As. В качестве тестовых образцов использовались квантово-размерные структуры AlSb/InAs/AlSb с двумерным электронным каналом, подвижность носителей в котором кардинально зависит от типа интерфейса [17]. Достигнутые значения подвижности электронов (свыше  $200\,000\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при  $T = 4.2\text{ К}$ ), а также наличие в рамановских спектрах только пиков, соответствующих моде InSb, убедительно свидетельствуют о формировании именно гетерограницы типа InSb.

Данная работа осуществлялась при поддержке Международной ассоциации INTAS (грант 94-1172) и Российского фонда фундаментальных исследований совместно с Немецким исследовательским обществом (грант РФФИ–DFG-96-02-0023G).

## Список литературы

- [1] G. Tuttle, H. Kroemer, J.H. English. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3032 (1990).
- [2] B. Brar, J. Ibbetson, H. Kroemer, J.H. English. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3392 (1994).
- [3] J. Wagner, J. Schmitz, D. Behr, J.D. Ralston, P. Koidl. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1293 (1994).
- [4] I. Sela, C.R. Bolognesi, L.A. Samoska, H. Kroemer. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3283 (1992).
- [5] S.V. Ivanov, P.D. Altukhov, T.S. Argunova, A.A. Bakun, A.A. Boudza, V.V. Chaldyshev, Yu.A. Kovalenko, P.S. Kop'ev, R.N. Kutt, B.Ya. Meltser, S.S. Ruvimov, L.M. Sorokin, S.V. Shaposhnikov, V.M. Ustinov. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 347 (1993).
- [6] S.V. Ivanov, A.A. Boudza, R.N. Kutt, N.N. Ledentsov, B.Ya. Meltser, S.S. Ruvimov, S.V. Shaposhnikov, P.S. Kop'ev. *J. Cryst. Growth*, **156**, 191 (1995).
- [7] П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов. *ФТП*, **22**, 1729 (1988).
- [8] R.E. Nahory, M.A. Pollack, E.D. Beebe, J.C. DeWinter. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1053 (1978).
- [9] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer Verlag, Berlin, 1982) vol. 17A.
- [10] S.V. Ivanov, P.S. Kop'ev, N.N. Ledentsov. *J. Cryst. Growth*, **104**, 345 (1990).
- [11] M.B. Panich, M. Ilegems. *Progress in Solid State Chemistry*, ed. by H. Reiss, J.D. McCaldin (Pergamon, N. Y., 1972) vol. 7, p. 39.
- [12] S.Yu. Karpov, Yu.V. Kovalchuk, V.E. Myachin, Yu.V. Pogorelskii. *J. Cryst. Growth*, **129**, 563 (1993).

- [13] M. Seta, H. Asahi, S.G. Kim, K. Asami, Shun-ichi-Gonda. *J. Appl. Phys.*, **74**, 5033 (1993).
- [14] J. Spitzer, H.D. Fuchs, P. Etchegoin, M. Ilg, M. Cardona. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2274 (1993).
- [15] B.R. Bennett, B.V. Shanabrook, R.J. Wagner, J.L. Davis, J.R. Waterman. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 949 (1993).
- [16] M.Yano, M. Okuizumi, Y. Iwai, M. Inoue. *J. Appl. Phys.*, **74**, 7472 (1993).
- [17] P.D. Wang, N.N. Ledentsov, C.M. Sotomayor-Torres, S.V. Ivanov, B.Ya. Meltser, P.S. Kop'ev. *Sol. St. Commun.*, **9**, 361 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

## Peculiarities of (Al,Ga)Sb/InAs interface formation by molecular beam epitaxy

P.V. Necludov, S.V. Ivanov, B.Ya. Meltser, P.S. Kop'ev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** We present a thermodynamic view on the formation process by means of molecular beam epitaxy of InSb-, GaAs- and AlAs-like interfaces (IFs) in (Al,Ga)Sb/InAs QW structures. Maximal critical temperature of InSb IF formation on the Al(Ga)Sb buffer ( $\sim 390^\circ\text{C}$ ), derived from a comparison of  $\text{Sb}_4$  pressure in the incident flux with its equilibrium pressure over the strained IF monolayer, is consistent well with available experimental data. In contrast to this, the critical temperature of AlAs(GaAs) IF formation, related to an onset of intensive As re-evaporation, is found to be far above the commonly used substrate temperature range ( $350\text{--}550^\circ\text{C}$ ).

E-mail: necludov@beam.ioffe.rssi.ru