

# ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА В АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ НА ВИЦИНАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ (001)

*М. А. Путьято, Е. А. Емельянов\*, М. О. Петрушков, Д. Б. Богомолов, А. В. Васев,  
Б. Р. Семягин, В. В. Преображенский*

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

Поступила в редакцию 02 июля 2024 г.,  
после переработки 14 ноября 2024 г.  
Принята к публикации 18 ноября 2024 г.

Экспериментально исследована зависимость доли мышьяка в слоях  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на вицинальной поверхности (001) с использованием потоков молекул  $\text{As}_2/\text{As}_4$  и  $\text{Sb}_4$ . Экспериментальные данные описаны с помощью кинетической модели, основанной на положениях и подходах, предложенных и апробированных ранее применительно к  $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ . В настоящей модели учтены особенности взаимодействия молекул  $\text{As}_2/\text{As}_4$  и  $\text{Sb}_4$  с поверхностью  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}(001)$ . Установлено, что механизм взаимодействия молекул  $\text{As}_2$  с  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}(001)$  зависит от поверхностной сверхструктуры.

DOI: 10.31857/S0044451025040054

## 1. ВВЕДЕНИЕ

На основе твердых растворов  $\text{A}^{\text{III}}\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}$  ( $\text{A}^{\text{III}}$  — элементы третьей группы) создаются оптоэлектронные приборы среднего и дальнего ИК-диапазонов. Например, поглощающий слой  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  позволяет регистрировать излучение с длиной волны до 12.4 мкм. Выращивать высококачественные гетероструктуры, содержащие слои  $\text{A}^{\text{III}}\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}$ , позволяет метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Состав в подрешетке пятой группы твердых растворов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  зависит от ростовых условий: температуры подложки ( $T_s$ ), плотностей молекулярных потоков элементов пятой ( $J_V$ ) и третьей ( $J_{\text{III}}$ ) групп и их отношений, скорости роста ( $V_g$ ), молекулярной формы элементов пятой группы и кристаллографической ориентации подложки. Перечисленные условия роста оказывают влияние также и на формирование электрофизических, оптических и структурных

свойств эпитаксиальных слоев и гетеропереходов. Поэтому приходится согласовывать оптимальные условия роста гетероструктуры с условиями, обеспечивающими заданный состав слоев твердого раствора. Данная задача может быть решена опытным путем. Но желательно иметь возможность выполнять согласование условий роста априори при минимальных временных и материальных затратах. Для этого необходимо знать, как состав твердого раствора зависит от условий эпитаксии.

Экспериментальные и теоретические исследования в области МЛЭ твердых растворов  $\text{A}^{\text{III}}\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}$  и гетероструктур на их основе ведутся с семидесятих годов прошлого века. Показано, что на состав твердых растворов  $\text{A}^{\text{III}}\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}$  оказывает влияние не только соотношение потоков молекул мышьяка и сурьмы, но и другие условия роста. Например, соотношение потоков пятой и третьей групп [1–5], величина угла разориентации подложки [6, 7], а также молекулярная форма мышьяка, которая оказалась весьма значимым фактором [7–9]. Тем не менее доступная база экспериментальных данных не в состоянии перекрыть все диапазоны значений пара-

\* E-mail: e2a@isp.nsc.ru

метров роста, представляющих практический интерес. Этим обусловлена востребованность различных моделей, описывающих связь состава твердых растворов с условиями их выращивания.

Процесс МЛЭ материалов  $A^{III}B^V$  осуществляется в неравновесных условиях. Для его описания применимы как кинетический [10–20], так и термодинамический [21–27] подходы. Актуальность и области применимости термодинамического рассмотрения процесса МЛЭ обсуждаются, например, в обзорной работе [24]. Привлекательность кинетического подхода обусловлена как возможностью решения прикладной задачи по оценке состава твердого раствора в зависимости от условий роста, так и возможностью теоретического исследования формирования эпитаксиальных слоев на уровне элементарных событий [17]. Кинетические модели в комплексе с экспериментальными данными позволяют выполнять анализ адекватности дискутируемых представлений о процессе МЛЭ.

В работах [20, 28] была предложена кинетическая модель роста твердого раствора  $GaP_xAs_{1-x}$ . В основу модели положен двумерно-слоевой механизм эпитаксии, при котором террасы последовательно достраиваются в областях роста, локализованных в изломах ступеней. Учтено, что поверхность террас реконструирована. Состав твердого раствора формируется в областях роста из атомов димеров пятой группы, образующих поверхностную сверхструктуру (ПС), а также из атомов, поступающих в области роста в виде физисорбированных молекул. Учтены неустановившиеся процессы массопереноса, протекающие на поверхности террас и их краях и оказывающие влияния на изменение состава ПС после ее образования в области роста. Модель [28] в достаточно широком диапазоне условий роста непротиворечиво описывает поведение доли фосфора в твердом растворе в зависимости от  $J_{Ga}$ ,  $J_{As_2}$ ,  $J_{P_2}$ ,  $T_s$ ,  $V_g$  и величины угла  $\alpha$  отклонения поверхности подложки от сингулярной грани. В настоящей работе положения и подходы работы [28] применены к описанию формирования состава твердого раствора  $InAs_xSb_{1-x}$  при МЛЭ из потоков молекул мышьяка ( $As_2$  или  $As_4$ ) и сурьмы  $Sb_4$  на вицинальной поверхности (001). При адаптации модели учтены особенности взаимодействия молекул  $As_2$  или  $As_4$  с реконструированной поверхностью, содержащей в анионном слое димеры сурьмы. Численная реализация модели выполнена на базе собственных экспериментальных данных о влиянии условий эпитаксии на долю мышьяка в  $InAs_xSb_{1-x}$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Были выращены серии пленок  $InAs_xSb_{1-x}$  при разных значениях температуры подложки, плотности потока атомов индия и молекул пятой группы. Данные о влиянии на состав  $InAs_xSb_{1-x}$  величины угла  $\alpha$  при различных значениях  $T_s$  представлены в нашей работе [7]. В работах [8, 9] было показано, что механизмы взаимодействия молекул  $As_2$  и  $As_4$  с поверхностью  $GaSb(001)$  существенно различаются. Молекулы  $As_2$  способны вступать в реакцию замещения с димерами сурьмы, входящими в состав сверхструктуры поверхности. В случае  $InAs_xSb_{1-x}(001)$  возможно аналогичное поведение двухатомных молекул мышьяка, поэтому было исследовано влияние комбинаций  $As_2$  и  $Sb_4$ , а также  $As_4$  и  $Sb_4$  на формирование анионного состава эпитаксиальных слоев.

Образцы со слоями твердого раствора  $InAs_xSb_{1-x}$  как в работе [7], так и в настоящем исследовании выращены на установке МЛЭ «Штат». Установка оснащена тигельными источниками атомов третьей группы и молекул  $Sb_4$ , а также источником мышьяка вентильного типа с зоной крекинга для получения потоков  $As_2$  и  $As_4$ . Подложка закреплялась на танталовом носителе с помощью индия, а ее температура контролировалась по показаниям термопары нагревателя подложки. Плотность потоков молекул  $As_2$ ,  $As_4$  и  $Sb_4$  определялась по значениям ионного тока ионизационного манометрического преобразователя, вводимого при измерениях на позицию подложки. В качестве подложек использовались пластины  $GaAs$ , имеющие отклонение поверхности от сингулярной грани (001) в направлении [110] на угол  $\alpha$ . Величина  $\alpha$  варьировалась от 0.1 до 5°. Слои твердого раствора  $InAs_xSb_{1-x}$  выращивались на поверхности буферного слоя  $GaAs$  толщиной 0.5 мкм. Толщины выращенных слоев твердого раствора  $InAs_xSb_{1-x}$  приводятся ниже при обсуждении результатов.

Состав выращенных пленок определялся методом рентгеновской дифрактометрии. Кривые качения в положениях симметричного 004 и ассиметричного 115 отражений получены с помощью двухкристального рентгеновского дифрактометра высокого разрешения (HRXRD) с германиевым кристаллом-монохроматором и выходной щелью коллиматора размером 0.1 мм в плоскости дифракции. Отметим, что степень релаксации всех выращенных эпитаксиальных пленок  $InAs_xSb_{1-x}$  превышала 98%, что позволило пренебречь влиянием механических напряжений в слоях  $InAs_xSb_{1-x}$  на их состав.

Таблица 1. Условия выращивания образцов (зависимость от температуры)

Число атомов в молекуле мышьяка, $z$	Тип образцов	$T_s, ^\circ\text{C}$	$V_g, \text{MC/c}$	$J_{\text{In}}, 10^{14} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$J_{\text{Sb}_4}, 10^{14} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$J_{\text{As}_z}, 10^{14} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$x_e$	
2	Двухслойные	<b>310</b>	<b>1.046</b>	<b>5.39</b>	<b>2.52</b>	<b>5.56</b>	<b>0.6</b>	
		332	1.05	5.45	2.52	5.60	0.647	
		355	1.048	5.45	2.342	5.18	0.658	
		378	1.044	5.45	2.34	5.53	0.688	
		380	0.96	5.01	2.40	5.74	0.716	
		<b>380</b>	<b>1.03</b>	<b>5.39</b>	<b>2.49</b>	<b>5.67</b>	<b>0.719</b>	
		387	0.96	5.01	2.55	5.60	0.717	
		405	1.03	5.45	2.43	5.67	0.81	
	Однослойные	325	1.065	5.45	2.49	3.36	0.541	
		355	1.034	5.45	2.49	8.40	0.757	
		379	1.04	5.45	2.46	5.6	0.718	
		380	0.957	5.01	2.49	5.74	0.716	
	4	Двухслойные	<b>310</b>	<b>1.13</b>	<b>5.4</b>	<b>2.49</b>	<b>2.45</b>	<b>0.013</b>
			332	1.14	5.45	2.49	2.38	0.016
355			1.14	5.45	2.34	2.34	0.028	
378			1.14	5.45	2.55	2.78	0.044	
<b>380</b>			<b>1.23</b>	<b>5.40</b>	<b>2.49</b>	<b>2.31</b>	<b>0.06</b>	
387			1.03	5.01	2.55	3.01	0.143	
404			1.12	5.45	2.46	2.98	0.143	
Однослойные		357	1.14	5.45	2.49	3.98	0.043	
		400	1.03	5.01	2.52	2.76	0.147	

Таблица 2. Условия выращивания образцов (зависимость от скорости)

$T_s, ^\circ\text{C}$	$V_g, \text{MC/c}$	$J_{\text{In}}, 10^{14} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$J_{\text{Sb}_4}, 10^{14} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$J_{\text{As}_z}, 10^{14} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$x_e$
375	0.31	1.55	3.72	2.86	0.442
375	0.57	2.86	8.3	4.82	0.333
375	0.97	4.84	13.4	9.88	0.324
375	2.16	10.7	24.4	18.0	0.279

Для выявления влияния молекулярной формы мышьяка на зависимость состава твердого раствора  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  от температуры подложки были выращены образцы при разных значениях  $T_s$  с использованием потоков молекул  $\text{As}_2$  и  $\text{As}_4$ . Угол разориентации подложки GaAs (001) не превышал  $0.1^\circ$ . Были выращены как двухслойные, так и однослойные структуры. В случае двухслойных структур первый слой выращивался с использованием потока молекул  $\text{As}_2$ , а второй —  $\text{As}_4$ . После формирования первого слоя носитель с подложкой выводился из молекулярных потоков с помощью ростового манипуля-

тора. Для генерации потока  $\text{As}_4$  температура зоны крекинга источника мышьяка снижалась с  $950$  до  $400^\circ\text{C}$ . Затем с использованием потока молекул  $\text{As}_4$ , равным в атомарном выражении потоку  $\text{As}_2$ , выращивался второй слой твердого раствора. Толщина эпитаксиальных слоев равна  $500$  нм при использовании потока  $\text{As}_2$  и  $350$  нм при использовании потока  $\text{As}_4$ . Толщина однослойных пленок составляла  $500$  нм. Данные по температурным и угловым зависимостям доли мышьяка  $x$  были получены для  $\text{As}_4$  и  $\text{As}_2$  в условиях ПС ( $1 \times 3$ ). Условия выращивания образцов приведены в табл. 1. Символами  $x_e$  обо-

значены экспериментальные значения доли мышьяка. Жирным шрифтом выделены данные из работы [7] для  $\alpha \sim 0.1^\circ$ . Плотности потоков молекул  $\text{Sb}_4$ ,  $\text{As}_2$  и  $\text{As}_4$  обозначены  $J_{\text{Sb}_4}$ ,  $J_{\text{As}_2}$ ,  $J_{\text{As}_4}$  соответственно, а их значения представлены в молекулярном выражении. Здесь и далее скорости роста  $V_g$  указаны в количестве монослоев, вырастающих за секунду (МС/с), с учетом параметра решетки эпитаксиального слоя.

С целью получения зависимости состава твердого раствора от скорости роста была выращена серия из четырех образцов со слоем твердого раствора  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  толщиной 500 нм. Подложка GaAs имела угол разориентации порядка  $0.1^\circ$ . Рост выполнялся с использованием потока молекул  $\text{As}_2$  при  $T_s \simeq 375^\circ\text{C}$  в условиях существования переходной ПС между  $(1 \times 3)$  и  $(8 \times 2)$ . Условия роста образцов представлены в табл. 2. Структуры различаются скоростью роста твердого раствора  $V_g$ . Образцы выращивались при следующих значениях отношения  $(4J_{\text{Sb}_4} + 2J_{\text{As}_2})/J_{\text{In}}$ : 1.33, 1.50, 1.51, 1.25 (соответственно строки 1, 2, 3, 4). Доля мышьяка в молекулярном потоке элементов пятой группы в атомарном выражении составляла 0.28, 0.23, 0.27, 0.27 (соответственно строки 1, 2, 3, 4).

### 3. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА

#### 3.1. Основные положения

Описание процесса формирования состава твердого раствора  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  выполнено в рамках представлений о двумерно-слоевом механизме роста на вицинальной поверхности (001). Модельный подход и его численная реализация подробно обсуждаются на примере  $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$  [28]. Ниже приведены основные положения модели с учетом отличительных особенностей строения ПС твердого раствора  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}(001)$  и возможных различий во взаимодействии молекул  $\text{As}_2$  и  $\text{As}_4$  с ними.

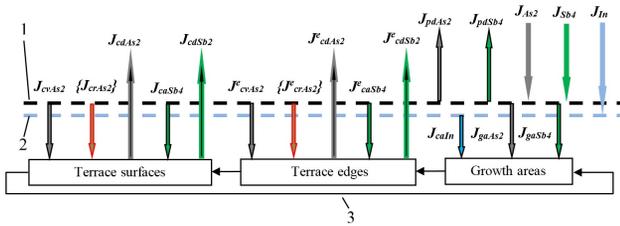
Как уже отмечалось выше, молекулы  $\text{As}_2$  способны вытеснять димеры сурьмы из структуры поверхности GaSb(001) и занимать их места. Это обусловлено высокой химической активностью молекул  $\text{As}_2$  и особенностями строения ПС GaSb(001). В широких диапазонах значений плотностей молекулярных потоков и температуры подложки степень покрытия грани GaSb(001) атомами пятой группы ( $\theta$ ) больше единицы. ПС с  $\theta > 1$  складывается в результате формирования на уже заполненном анионном слое

дополнительного структурированного покрытия из фиксированного для данной ПС количества димеризованных атомов сурьмы (так называемое сверхмонослойное покрытие). Предположительно, реакция прямого замещения сурьмы мышьяком реализуется в сверхмонослойном покрытии. Аналогичные обменные процессы могут протекать и на поверхности  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}(001)$ , так как в зависимости от условий роста на ней образуются ПС с  $\theta$  как меньше, так и больше 1, как это имеет место для  $\text{InSb}(001)$  [29]. В сравнении с экспериментальными данными нами были рассмотрены варианты коррекции подхода [28] для разных сочетаний ПС и молекулярной формы мышьяка (более подробно см. разд. 4). В результате для случая  $\theta > 1$  и  $\text{As}_4$  потребовалось учесть только наличие сверхмонослойного покрытия (MODA). Для ПС с  $\theta > 1$  и  $\text{As}_2$  модельный подход пришлось дополнительно модифицировать введением в рассмотрение процесса прямого замещения димеров сурьмы димерами мышьяка в сверхмонослойном покрытии при хемосорбции  $\text{As}_2$  (MODB). Сочетание ПС с  $\theta < 1$  и  $\text{As}_2$  не потребовало внесения каких-либо существенных изменений в предложенный в [28] подход (MODC). Ниже рассмотрены основные положения модели формирования состава твердого раствора  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}(001)$  для ПС с  $\theta > 1$  при использовании потоков молекул  $\text{As}_4$  и  $\text{As}_2$ .

Вицинальная грань (001) твердого раствора террасирована. На поверхности террас сформирована ПС, состоящая из хемосорбированных димеров элементов пятой группы (DV). Каждой ПС соответствует своя степень покрытия  $\theta$  димерами DV. ПС может содержать дефекты в виде вакансий. Области существования ПС, наличие дефектов и их концентрация при росте являются функциями  $T_s$ , величины и отношения потоков молекул пятой и атомов третьей групп.

Эпитаксиальный слой последовательно достраивается в областях роста, локализованных в изломах ступеней, ограничивающих террасы. Анионный состав твердого раствора складывается в областях роста из атомов физадсорбированных молекул пятой группы, а также из атомов, входящих в состав ПС. Учтены элементарные процессы адсорбции/десорбции на поверхности террас и их краях, меняющие состав ПС, исходно формирующейся в областях роста [28].

Как и в случае  $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ , молекулы пятой группы (MV) и атомы третьей группы, сталкиваясь с поверхностью, переходят в физисорбированное состояние, в котором они перемещаются по поверхности. Атомы третьей группы из физисорбированного



**Рис. 1.** Схема процессов массопереноса для случая  $As_2$ : 1 — слой физисорбированных молекул  $As_2$  и  $Sb_4$ ; 2 — слой физисорбированных атомов  $In$ ; 3 — последовательность изменения состава ПС

состояния не десорбируются, а их хемосорбция разрешена только в изломах ступеней. Встраиваясь в структуру поверхности, атомы металла обуславливают формирование места для хемосорбции молекул пятой группы. В случае  $InAs_xSb_{1-x}$  атомы  $In$  при хемосорбции замещают сверхмонослойные димеры элементов пятой группы. Замещенные димеры принимают участие в формировании нового анионного слоя.

Физисорбированные молекулы пятой группы либо покидают поверхность в результате теплового колебания решетки, либо хемосорбируются со встраиванием в структуру поверхности в виде димеров (переход  $MV \rightarrow DV$ ). Молекулы  $As_4$  и  $Sb_4$  способны хемосорбироваться только на вакансиях ПС, которые образуются за счет термической десорбции димеров  $DV$ , а также в изломах ступеней на местах, активированных встраиванием атомов индия. Взаимодействия молекул  $As_2$  с поверхностью носит более сложный характер. Как будет показано далее, в случае ПС с  $\theta \leq 1$  хемосорбция молекул  $As_2$  на поверхности и краях террас реализуется преимущественно на вакансиях. При ПС с  $\theta > 1$  молекулы  $As_2$  способны переходить в химически связанное состояние через реакцию прямого замещения димеров сурьмы в сверхмонослойном покрытии [8, 9]. В результате этой реакции димер сурьмы ( $DSb$ ) вытесняется, а его место занимает димер мышьяка ( $DAs$ ). Замещенный  $DSb$  может перейти во внеструктурное положение, локализоваться в физисорбированном состоянии или сразу десорбироваться в виде двухатомной молекулы. В первых двух случаях и димер  $DSb$ , и молекула  $Sb_2$  будут мигрировать по поверхности. В ходе миграции они либо найдут вакансию и встроятся в ПС, либо десорбируются. В третьем случае димер безвозвратно покидает поверхность в виде молекулы  $Sb_2$ . С целью упрощения дальнейших рассуждений принято, что молекулы, образующиеся в результате как реакции замещения, так и термиче-

ской десорбции покидают поверхность без промежуточной локализации в физисорбированном состоянии. Адсорбционно/десорбционные процессы и прямые реакции замещения меняют состав сверхмонослойного покрытия ПС.

На основании изложенных выше положений формирование состава твердого раствора в анионной подрешетке для ПС с  $\theta > 1$  можно описать следующей последовательностью событий.

I. Формирование в области роста нового участка террасы с бездефектной ПС. В ходе формирования происходит замещение сверхмонослойных димеров пятой группы ПС нижней террасы атомами индия. Вытесненные атомы пятой группы заполняют анионные позиции на встроившихся атомах индия. Поскольку степень покрытия поверхности димерами пятой группы в замещаемом сверхмонослойном покрытии меньше единицы, остаются незанятые атомы индия. Они предоставляют места для хемосорбции молекул сурьмы и мышьяка из физисорбированного состояния. На заполненном анионном слое нового участка террасы происходит формирование сверхмонослойного покрытия ПС.

II. Изменение состава вновь сформированного сверхмонослойного покрытия ПС за счет обменных адсорбционно-десорбционных процессов в условиях влияния края террасы. Это изменение длится до прихода очередной области роста, принадлежащей данной ступени. После прохождения области роста рассматриваемый участок не испытывает влияния края террасы и становится частью поверхности террасы.

III. Изменение состава сверхмонослойного покрытия ПС на поверхности террасы. Данный процесс длится до момента прихода области роста террасы, лежащей выше.

### 3.2. Схема процессов массопереноса

На рис. 1 показана схема процессов массопереноса для случая  $As_2$  как наиболее общего для рассматриваемой модели. Их перечень с пояснениями приведен в табл. 3. В дальнейшем обсуждении также используются ряд обозначений. Процесс десорбции димеров в общем виде обозначается как  $DV \rightarrow MV$ , а в частных случаях —  $DAs \rightarrow As_2$  и  $DSb \rightarrow Sb_2$ . Хемосорбции молекул  $As_2$ ,  $As_4$  и  $Sb_4$  приведены в соответствии выражения  $As_2 \rightarrow DAs$ ,  $As_4 \rightarrow DAs$  и  $Sb_4 \rightarrow DSb$ . Отметим, что в процессах перехода димеров сурьмы в молекулярное состояние учитываются в том числе и молекулы, образующиеся в результате хемосорбции молекул  $As_2$  по механизму

Таблица 3. Условия выращивания образцов для температурной зависимости

№	Наименование процесса	Характеристика процесса
1	Десорбция физисорбированных молекул $Sb_4$	$J_{pdSb_4}$
2	Десорбция физисорбированных молекул $As_2$	$J_{pdAs_2}$
3	Переход димеров сурьмы в молекулярное состояние с десорбцией в вакуум $DSb \rightarrow Sb_2$ (поверхность террасы)	$J_{cdSb}$
4	Переход димеров мышьяка в молекулярное состояние с десорбцией в вакуум $DAs \rightarrow As_2$ (поверхность террасы)	$J_{cdAs}$
5	$DSb \rightarrow Sb_2$ с десорбцией в вакуум (край террасы)	$J_{cdSb}^e$
6	$DAs \rightarrow As_2$ с десорбцией в вакуум (край террасы)	$J_{cdAs}^e$
7	Хемосорбция молекул сурьмы $Sb_4 \rightarrow DSb$ (поверхность террасы)	$J_{caSb_4}$
8	Хемосорбция молекул мышьяка на вакансиях $As_2 \rightarrow DAs$ (поверхность террасы)	$J_{cvAs_2}$
9	Хемосорбция молекул мышьяка с замещением $DSb$ (поверхность террасы)	$J_{crAs_2}$
10	$Sb_4 \rightarrow DSb$ (край террасы)	$J_{caSb_4}^e$
11	Хемосорбция молекул мышьяка на вакансиях $As_2 \rightarrow DAs$ (край террасы)	$J_{cvAs_2}^e$
12	Хемосорбция молекул мышьяка с замещением $DSb$ $As_2 \rightarrow DAs$ (край террасы)	$J_{crAs_2}^e$
13	Хемосорбция молекул $Sb_4$ в области роста	$J_{egSb_4}$
14	Хемосорбция молекул $As_2$ в области роста	$J_{egAs_2}$

прямого замещения  $DSb$ . В случае  $As_4$  процессы прямого замещения димеров сурьмы в ПС из рассмотрения исключаются.

Процессы массопереноса носят активационный характер (за исключением физической адсорбции) и представлены в работе в виде потоков частиц, переходящих из одного состояния в другое. Они характеризуются количеством элементарных переходов, происходящих на единице поверхности в единицу времени, т. е. плотностью потока  $J$ . Процессы десорбции молекул пятой группы из физисорбированного слоя и переходы  $DV \rightarrow MV$  описываются выражением вида

$$J_d = nk_d, \quad (1)$$

где  $n$  — двумерная концентрация физисорбированных молекул или димеров, принимающих участие в описываемом процессе,  $k_d$  — константа скорости десорбции.

Процессы хемосорбции  $MV \rightarrow DV$  носят мономолекулярный характер и представляются в следующем виде:

$$J_{ca} = n_p \frac{v}{n_0} k_{ca}, \quad (2)$$

где  $n_p$  — концентрация частиц в физисорбированном слое,  $v$  — концентрация доступных мест хемосорбции,  $k_{ca}$  — константа скорости хемосорбции,  $n_0$  — концентрация мест физисорбции (принимается равной концентрации димеров в верхнем анионном слое при сплошном покрытии).

Выражение константы скорости  $i$ -го процесса массопереноса имеет вид

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT_s}\right), \quad (3)$$

где  $A_i$  — параметр с размерностью  $s^{-1}$ ,  $E_i$  — энергия активации процесса [Дж/моль],  $R$  — универсальная газовая постоянная [Дж/моль · К].

В области роста процессы протекают быстро и носят завершённый характер. Их длительностью можно пренебречь. Но скорость изменений состава ПС вне областей роста зависит от температуры подложки, а их длительность, в зависимости от места локализации, ограничена временем формирования одного монослоя ( $\tau_m$ ) или временем обновления краев террас ( $\tau$ ). Теоретически в зависимости от  $V_g$  и  $T_s$  время установления стационарного состояния ПС может быть как меньше, так и больше указанных временных характеристик. В последнем случае длительность этих процессов следует учитывать, так как она будет влиять на  $x$ . Все процессы согласуются между собой через слой физисорбированных молекул  $Sb_4$ ,  $As_2$  или  $As_4$ .

#### 4. РЕАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИ

Массив данных разбит на следующие группы: зависимости  $x(T_s, \alpha)$  отдельно для  $As_2$  и  $As_4$ , а также зависимость  $x(V_g)$  для  $As_2$ . На первом этапе реализации рассматривалось формирование состава твер-

Таблица 4. Кинетические константы

Процесс	Локализация	Объект	MODA (1×3)		MODB(1×3)		MODC(1×3) → (8×2)	
			Параметр		Параметр		Параметр	
			A, 10 <sup>12</sup> с <sup>-1</sup>	E, Дж/моль	A, 10 <sup>12</sup> с <sup>-1</sup>	E, Дж/моль	A, 10 <sup>12</sup> с <sup>-1</sup>	E, Дж/моль
Десорбция из физисорб. сост.	Вся поверхность	As <sub>2</sub>			5.47	46230	5.47	46870
		As <sub>4</sub>	5.47	39400				
		Sb <sub>4</sub>	5.47	64000	5.47	64000	5.47	64640
Хемосорбция в области роста	Области роста	As <sub>2</sub>			5	0	5	0
		As <sub>4</sub>	1	0				
		Sb <sub>4</sub>	1	0	1	0	1	0
Хемосорбция на вакансиях	Поверхность террас	As <sub>2</sub>			5.47	30000	4.38	28350
		As <sub>4</sub>	0.26	30000				
		Sb <sub>4</sub>	0.27	30000	0.27	30000	0.27	28350
	Края террас	As <sub>2</sub>			1.31	27000	1.31	27220
		As <sub>4</sub>	1.3	27000				
		Sb <sub>4</sub>	0.47	27000	0.47	27000	0.47	27220
Хемосорбция с замещением	Поверхность террас	As <sub>2</sub>			5.35	46240		
	Края террас	As <sub>2</sub>			3.42	43930		
Переход димеров в молекулярное состояние	Поверхность террас	DAs	5.47	171400	5.47	171400	5.25	190200
		DSb	5.47	158900	5.47	158900	5.25	158600
	Края террас	DAs	5.47	154300	5.47	154300	5.47	182600
		DSb	5.47	143000	5.47	143000	5.47	152300

дого раствора с использованием молекул As<sub>4</sub> в предположении о вакансионном механизме процесса замещения атомов одного элемента атомами другого (MODA). Кинетические константы подбирались для температурной зависимости  $x$ , а затем корректировались (согласовывались) по данным зависимости  $x(\alpha)$ . В итоге модель хорошо описала зависимости состава твердого раствора от условий роста для As<sub>4</sub>.

Была сделана попытка с помощью модели MODA описать температурную и угловую зависимости  $x$  для случая As<sub>2</sub>. При этом найденные на первом этапе значения кинетических констант для ряда тождественных процессов были использованы без изменения. В рамках предположения о вакансионном механизме процесса замещения подбирались только значения кинетических констант десорбции молекул As<sub>2</sub> из физисорбированного состояния и констант их хемосорбции в областях роста, а также на поверхности и краях террас. Как и в случае MODA, проводилась сверка констант по экспериментальным температурной и угловой зависимостям. Но найти комплект значений

констант, позволяющий непротиворечиво описать экспериментальные данные для As<sub>2</sub>, не удалось. Поэтому в рассмотрение были дополнительно включены процессы взаимодействия молекул As<sub>2</sub> с поверхностью путем прямой замены димеров сурьмы в сверхмонослойном покрытии. Данный расширенный вариант модели получил обозначение MODB. Он позволил описать экспериментальные данные для случая As<sub>2</sub>. Модели MODA и MODB различаются только в части описания механизмов взаимодействия молекул мышьяка As<sub>4</sub> и As<sub>2</sub> с поверхностью при хемосорбции, а также значениями соответствующих констант. Они хорошо описывают зависимости состава твердого раствора от условий роста из потока молекул As<sub>4</sub> и As<sub>2</sub> для ПС(1×3) с  $\theta > 1$ .

Использование модели MODB для описания экспериментальной зависимости  $x(V_g)$  для As<sub>2</sub> при переходной ПС не дало положительного результата. Найти согласованные и физически оправданные значения кинетических констант в рамках модели MODB при включении в рассмотрение эксперимен-

**Таблица 5.** Отношение констант скорости процессов массопереноса с участием молекул и димеров мышьяка к константам скорости процессов с участием молекул и димеров сурьмы

Процесс	Локализация	Пары сравнения	Отношение констант			
			(1×3)		(1×3) → (8×2)	
			316°C	380°C	316°C	380°C
Десорбция из физисорб. сост.	Вся поверхность	As <sub>2</sub> / Sb <sub>4</sub>	37.67	26.39	37.67	26.39
		As <sub>4</sub> / Sb <sub>4</sub>	151.95	92.87		
Хемосорбция в области роста	Области роста	As <sub>2</sub> / Sb <sub>4</sub>	5	5	5	5
		As <sub>4</sub> / Sb <sub>4</sub>	1	1		
Хемосорбция на вакансиях	Поверхность террас	As <sub>2</sub> / Sb <sub>4</sub>	20	20	16	16
		As <sub>4</sub> / Sb <sub>4</sub>	0.96	0.96		
	Края террас	As <sub>2</sub> / Sb <sub>4</sub>	2.79	2.79	4.65	4.65
		As <sub>4</sub> / Sb <sub>4</sub>	0.99	0.99		
Переход димеров в молекулярное состояние	Поверхность террас	DA <sub>s</sub> / DS <sub>b</sub>	0.08	0.10	1.58·10 <sup>-3</sup>	2.98·10 <sup>-3</sup>
	Края террас	DA <sub>s</sub> / DS <sub>b</sub>	0.10	0.13	2.04·10 <sup>-3</sup>	3.74·10 <sup>-3</sup>

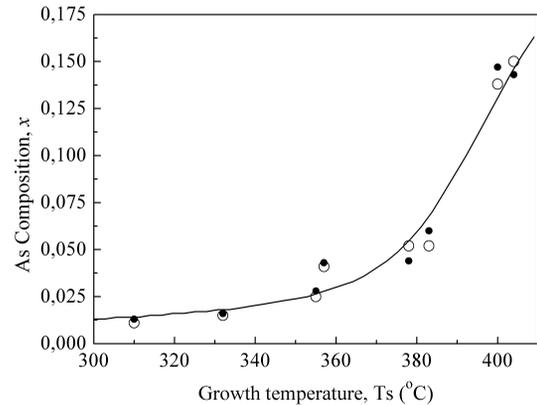
тальных данных скоростной зависимости не удалось. В итоге была предложена модификация модели, которая описывает процесс формирования состава твердого раствора для As<sub>2</sub> в предположении, что в условиях существования переходной структуры ПС (1×3) → (8×2) с  $\theta < 1$  хемосорбция As<sub>2</sub> на поверхности террас и их краях идет на вакансиях без прямого замещения димеров сурьмы — MODC. В случае MODC заново подбирались константы только для процессов, не учтенных в MODA и MODB. В табл. 4 приведены подобранные значения кинетических констант.

В табл. 5 приводится сравнение констант скорости процессов массопереноса с участием молекул и димеров мышьяка к константам скорости процессов с участием молекул и димеров сурьмы.

#### 4.1. Результаты численной реализации модели MODA для случая молекул As<sub>4</sub> и Sb<sub>4</sub> при ПС(1 × 3)

Как было отмечено выше, экспериментальные данные были разбиты на группы. Первая группа объединяет пленки твердого раствора, выращенные при различных значениях  $T_s$ ,  $J_{As_2}$ ,  $J_{Sb_4}$ ,  $J_{In} \sim \text{const}$  и  $\alpha \sim \text{const}$ . Вторая группа содержит данные по зависимости  $x(\alpha)$  для двух значений  $T_s$  при  $J_{As_2} \sim \text{const}$ ,  $J_{Sb_4} \sim \text{const}$  и  $J_{In} \sim \text{const}$ .

На рис. 2 приведена зависимость доли мышьяка от  $T_s$ . Видно, что расчетные значения доли мышьяка  $x_c$  адекватно отслеживают изменение  $x_e$  в зависи-



**Рис. 2.** Зависимость доли мышьяка от температуры роста для потоков молекул As<sub>4</sub> и Sb<sub>4</sub>. Черные кружки — экспериментальные значения  $x_e$ . Белые кружки — расчетные значения  $x_c$ . Линией представлены расчетные данные модели MODA для  $J_{In} = 5.33 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $J_{As_4} = 2.63 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $J_{Sb_4} = 2.49 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

мости от  $T_s$ . На рис. 3 приведены зависимости доли мышьяка от величины угла отклонения подложки  $\alpha$  для  $T_s = 310, 380^\circ\text{C}$ .

Номинальные величины молекулярных потоков для всех образцов были одинаковы. Образцы отличаются только величиной  $\alpha$ . Качественно модель хорошо описывает поведение доли мышьяка в зависимости от  $\alpha$ . Наблюдаемое отклонение  $x_c$  от  $x_e$  для низкотемпературной зависимости обусловлено, вероятно, погрешностью определения значения ли-

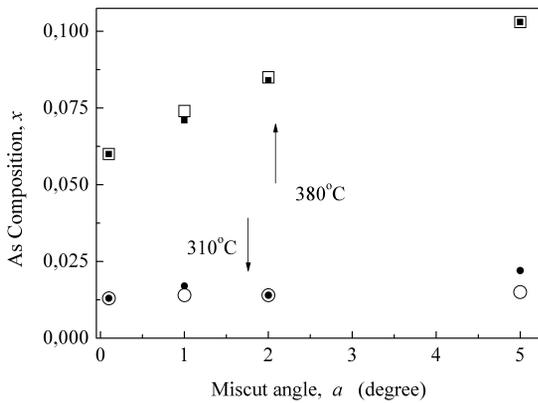


Рис. 3. Зависимость состава твердого раствора от величины угла отклонения подложки  $\alpha$  для потоков молекул  $As_4$  и  $Sb_4$ . Черные кружки и квадраты — экспериментальные значения доли мышьяка  $x_e$  при  $T_s = 310^\circ C$  и  $T_s = 380^\circ C$  соответственно. Светлые кружки и квадраты — расчетные значения доли мышьяка  $x_c$ , полученные с применением модели MODA при  $T_s = 310$  и  $T_s = 380^\circ C$  соответственно

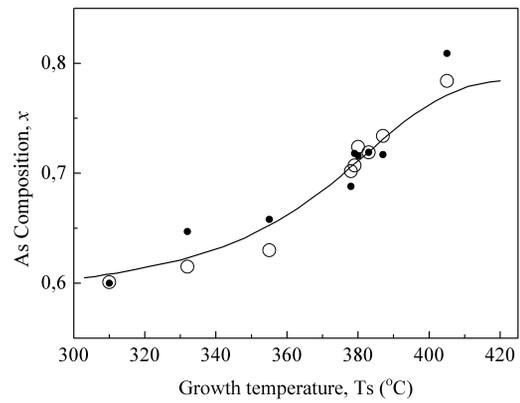


Рис. 4. Зависимость доли мышьяка от температуры роста для потоков молекул  $As_2$  и  $Sb_4$ . Черные кружки —  $x_e$ . Белые кружки —  $x_c$ . Линией представлены расчетные данные, полученные с применением модели MODB для  $J_{In} = 5.33 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $J_{As_2} = 5.61 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $J_{Sb_4} = 2.47 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

бо  $T_s$ , либо плотности потоков. Определение значений низкой температуры роста сопряжено со значительными трудностями. Делать какие-либо заключения о расходимости расчетной и экспериментальной угловых зависимостей нельзя в силу малых значений доли мышьяка и недостаточной статистики. При низкой температуре роста величина угла отклонения подложки от грани (001) практически не влияет на состав твердого раствора. При высокой температуре роста с повышением  $\alpha$  значительно возрастает доля мышьяка.

В целом модель удовлетворительно описывает зависимость состава твердого раствора от условий роста для потоков молекул  $As_4$  и  $Sb_4$ .

#### 4.2. Результаты численной реализации модели MODB для случая использования потоков молекул $As_2$ и $Sb_4$ в условиях существования ПС (1×3)

Как и в случае использования потока молекул  $As_4$  экспериментальные данные были разбиты на две группы. Первая группа объединяет пленки твердого раствора, выращенные при различных значениях  $T_s$ ,  $J_{As_2}$ ,  $J_{Sb_4}$ ,  $J_{In} \sim \text{const}$  и  $\alpha \sim \text{const}$ . Вторая группа содержит данные по зависимости  $x$  от  $\alpha$  для двух значений  $T_s$  при  $J_{As_2} \sim \text{const}$ ,  $J_{Sb_4} \sim \text{const}$  и  $J_{In} \sim \text{const}$ . На рис. 4 приведена зависимость доли мышьяка от  $T_s$ . Видно, что расчетные значения доли мышьяка  $x_c$  с некоторой погрешностью отслежи-

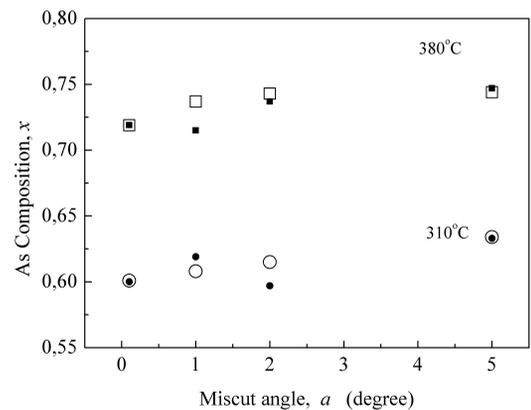


Рис. 5. Зависимость состава твердого раствора от величины угла отклонения  $\alpha$  подложки для потоков молекул  $As_2$  и  $Sb_4$ . Черные кружки и квадраты — экспериментальные значения доли мышьяка  $x_e$  при  $T_s = 310^\circ C$  и  $T_s = 380^\circ C$  соответственно. Светлые кружки и квадраты — расчетные значения доли мышьяка  $x_c$  для MODB при  $T_s = 310$  и  $T_s = 380^\circ C$  соответственно

вают экспериментальные данные  $x_e$ . Влияние температуры на состав менее выражено по сравнению с  $As_4$ .

На рис. 5 приведены зависимости доли мышьяка от величины угла отклонения  $\alpha$  подложки для потоков молекул  $As_2$  и  $Sb_4$  для  $T_s = 310^\circ C$  и  $380^\circ C$ .

Номинальные величины молекулярных потоков для всех образцов были одинаковы. Образцы от-

личаются только величиной  $\alpha$ . Качественно модель хорошо описывает поведение доли мышьяка в зависимости от  $\alpha$ .

### 4.3. Результаты численной реализации модели MODC для потоков молекул $\text{As}_2$ и $\text{Sb}_4$ и ПС $(1 \times 3) \rightarrow (8 \times 2)$

Использование MODB для описания экспериментальной зависимости  $x(V_g)$  для  $\text{As}_2$  и  $\text{Sb}_4$  и ПС  $(1 \times 3) \rightarrow (8 \times 2)$  не привело к положительному результату (см. белые квадраты и черные кружки на рис. 6).

В модели MODC не учитывается процесс замещения димеров сурьмы на димеры мышьяка при хемосорбции  $\text{As}_2$ . В MODC подбирались только константы для процессов переходов димеров сурьмы и мышьяка в молекулярное состояние. Остальные константы были оставлены без изменения. Результаты численной реализации MODC представлены белыми кружками на рис. 6.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 5.1. Молекулярная форма мышьяка

Влияние молекулярной формы мышьяка реализуется через процессы десорбции и хемосорбции из физисорбированного состояния. Энергия активации десорбции  $\text{As}_2$  выше, чем у  $\text{As}_4$  (см. табл. 4), поэтому отношение константы скорости десорбции молекул  $\text{As}_2$  к константе скорости десорбции молекул сурьмы в разы меньше по сравнению с аналогичным отношением для  $\text{As}_4$  (см. табл. 5). Таким образом, потери поверхностью молекул мышьяка за счет десорбции в случае  $\text{As}_4$  значительно больше, чем в случае  $\text{As}_2$ . При смене молекулярной формы мышьяка меняется также механизм химического взаимодействия молекул мышьяка со сверхмонослойными димерами сурьмы ПС  $(1 \times 3)$ . Поэтому при переходе от  $\text{As}_4$  к  $\text{As}_2$  происходит многократное увеличение доли мышьяка, даже если прочие условия не меняются. На рис. 7 приведены результаты расчетов, выполненных с применением моделей MODB, MODC для  $\text{As}_2$  и MODA для  $\text{As}_4$ .

В моделях MODA и MODC нет процессов прямого замещения. Поэтому при температуре подложки ниже  $330^\circ\text{C}$  скачкообразное изменение доли мышьяка при переходе от  $\text{As}_2$  к  $\text{As}_4$  (см. линии 1 и 3 на рис. 7) обусловлено изменением глубины залегания молекул в потенциальных ямах физисорбированного состояния. Увеличение расхождения линий 1 и 3

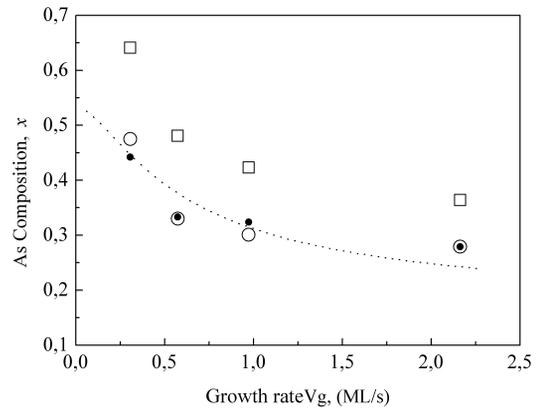
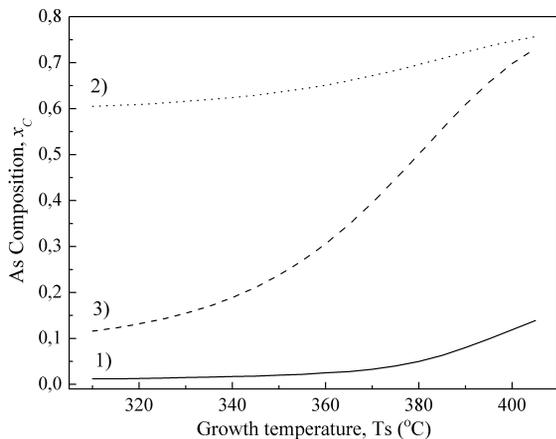


Рис. 6. Зависимость доли мышьяка от скорости роста для потоков молекул  $\text{As}_2$  и  $\text{Sb}_4$ . Черные кружки — экспериментальные данные. Белые квадраты — расчет с помощью MODB. Белые кружки — расчет с помощью MODC. Пунктирная линия — расчетные значения, полученные с применением MODC для  $2J_{\text{As}_2}/(4J_{\text{Sb}_4} + 2J_{\text{As}_2}) = 0.26$ ,  $(4J_{\text{Sb}_4} + 2J_{\text{As}_2})/J_{\text{In}} = 1.4$ ,  $T_s = 375^\circ\text{C}$

с ростом температуры связано с тем, что энергия активации образования вакансии на поверхности с переходной ПС больше энергии активации образования вакансии на поверхности ПС  $(1 \times 3)$ . Следует отметить, что отношение  $2J_{\text{As}_2}/J_{\text{In}} = 2.17$  в реальности не обеспечивает существования переходной ПС по крайней мере при  $T_s < 380^\circ\text{C}$ . В данном случае мы использовали MODC в приближении существования такой переходной ПС с целью демонстрации роли энергий активации десорбции молекул  $\text{As}_2$  и  $\text{As}_4$ . Приближение линии 3 к линии 2 с ростом температуры объясняется тем, что энергия активации образования вакансий в переходной ПС выше энергии активации реакции прямого замещения для ПС  $(1 \times 3)$ . Большой разнос линий 1 и 2 по вертикальной оси обусловлен действием двух факторов: отличием глубин залегания молекул  $\text{As}_2$  (линия 2) и  $\text{As}_4$  (линия 1) в ямах физисорбированного состояния и наличием реакций прямого замещения в случае MODB (линия 2).

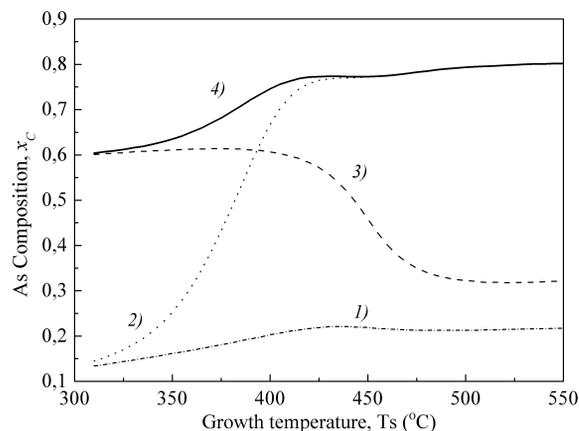
Сравнить эффективность различных процессов замещения можно, имитируя формирование состава твердого раствора  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  в отсутствие того или иного механизма. Такие имитации реализованы с помощью MODB (рис. 8). Вычисления выполнялись при значениях концентраций молекул  $\text{As}_2$  и  $\text{Sb}_4$  в физисорбированном состоянии, рассчитанных для случая учета всех механизмов замещения.



**Рис. 7.** Расчетные значения доли мышьяка в твердом растворе  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  при  $2J_{\text{As}_2}/J_{\text{In}} = 4J_{\text{As}_4}/J_{\text{In}} = 2.17$  и  $J_{\text{In}} = 5.54 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ : 1 — MODA для  $\text{As}_4$  и ПС ( $1 \times 3$ ); 2 — MODB для  $\text{As}_2$  и ПС ( $1 \times 3$ ); 3 — MODC для  $\text{As}_2$  и ПС ( $1 \times 3$ )  $\rightarrow$  ( $8 \times 2$ )

Поведение состава твердого раствора в отсутствии каких-либо процессов замещения на поверхности террас и их краях описывает линия 1 на рис. 8. Состав формируется только за счет хемосорбции молекул пятой группы на атомах индия в областях роста. Чувствительность к температуре обусловлена десорбцией молекул мышьяка и сурьмы из физисорбированного состояния. Если подключить процесс замещения по вакансиям, то вид зависимости значительно изменится (см. линию 2). В области низкой  $T_s$  вклад в формирование состава твердого раствора процессов на поверхности террас и их краях незначителен. Поэтому линии 1 и 2 имеют общее начало. С ростом  $T_s$  процессы замещения активизируются и линии 1 и 2 расходятся.

Линия 3 на рис. 8 описывает процесс формирования состава с учетом только реакции прямого замещения, а линия 4 — с учетом всех механизмов замещения. В области низких значений  $T_s$  линии 3 и 4 имеют общее начало, так как на состав оказывают решающее влияние процессы десорбции молекул из физисорбированного состояния и реакция прямого замещения. Из-за низкой температуры механизмы замещения с участием вакансий малоэффективны. По мере роста  $T_s$  линии 3 и 4 все больше расходятся. Выход на «полку» значения  $x_c$  для линии 4 обусловлен двумя причинами. Во-первых, сближением значений констант скорости переходов димеров мышьяка и сурьмы в молекулярное состояние. Во-вторых, тем, что с ростом  $T_s$  увеличивается концентрация вакансий в сверхмонослойном по-



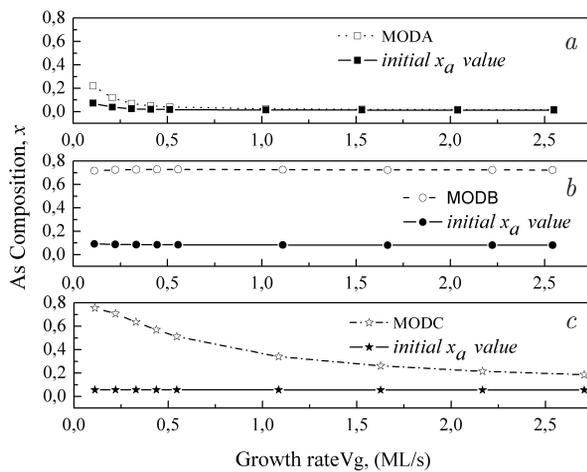
**Рис. 8.** Результаты имитации формирования состава твердого раствора  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  с помощью MODB: 1 — из рассмотрения исключены все механизмы замещения; 2 — учтено только замещение по вакансиям; 3 — принято во внимание только прямое замещение; 4 — задействованы все варианты процессов замещения на поверхности

крытия. Таким образом, концентрация сверхмонослойных димеров сурьмы, которые могут быть напрямую замещены димерами мышьяка, снижается и с ростом  $T_s$  влияние процессов прямого замещения постепенно вырождается. Свидетельством этого является перегиб на линии 3 и ее приближение к линии 1 на рис. 8. Эквидистантность линий 3 и 1 при очень высокой температуре отражает факт предельного обеднения поверхности сверхмонослойными димерами сурьмы, что минимизирует вклад процессов замещения. Этим, в частности, обуславливается слияние линий 2 и 4. Отметим, что в реальных условиях с ростом  $T_s$  должна была произойти смена ПС, но при имитации этим мы пренебрегли.

Анализ с помощью модели MODB показал, что разные механизмы процессов замещения проявляются с разной эффективностью в зависимости от  $T_s$ . В области низких и средних значений температуры доминирует прямое замещение. В области высокой температуры роста вклады процессов вакансионного и прямого замещения в состав твердого раствора сравнимы. В области очень высоких значений температуры роста можно было бы ожидать доминирование процессов замещения через вакансии, но в реальности будет происходить перестройка поверхности, что требует перехода к модели MODC.

## 5.2. Влияние скорости роста

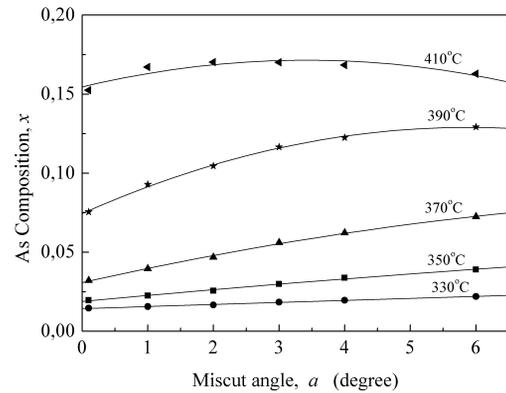
Вклад процессов замещения на поверхности и краях террас в формирование состава ПС опреде-



**Рис. 9.** Расчетные зависимости доли мышьяка  $x_c$  в твердом растворе  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  от скорости роста, полученные с помощью моделей MODA, MODB и MODC для  $T_s = 375^\circ\text{C}$ . Сплошные линии — доля мышьяка в составе ПС, сформированной в области роста. Прерывистые линии — значения  $x$  в твердом растворе

ляется их темпом и длительностью — интервалом времени, когда возможна их реализация. Длительность процессов замещения контролируется скоростью роста, а их темп — температурой. Со снижением  $V_g$  при прочих неизменных условиях роста должно сильнее проявляться смещение  $x$  в сторону больших значений, что и наблюдается на зависимостях, представленных на рис. 9.

Характер зависимостей вполне ожидаем для случаев, когда прямое замещение отсутствует (рис. 9 *a, c*). Он качественно похож на аналогичные зависимости для  $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$  [28]. Обращает на себя внимание малое влияние скорости роста в случае MODB (рис. 9 *b*). Это объясняется следующими причинами. В ходе процесса замещения концентрация сверхмонослойных димеров сурьмы уменьшается, а сверхмонослойных димеров мышьяка увеличивается, что ведет к снижению скорости процесса замещения. В свою очередь, повышение концентрации сверхмонослойных димеров мышьяка ускоряет процесс замещения димеров мышьяка димерами сурьмы по образуемым вакансиям. Через определенное время должно установиться стационарное состояние. Чем выше темп процессов замещения и чем больше время роста одного монослоя, тем ближе сместится состав ПС террасы к стационарному значению. Следует отметить, что траектория выхода исходного состава ПС с долей  $x_a$  на стационарный уровень носит нелинейный характер. Процесс установления стационарного со-



**Рис. 10.** Расчетные зависимости доли мышьяка  $x$  в твердом растворе  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  от  $\alpha$  при разных значениях  $T_s$ . Вычисления выполнялись с помощью MODA для  $\text{As}_4$

стояния со временем замедляется. Поэтому в силу большого значения констант скорости процесса замещения в случае  $\text{As}_2$  происходит как быстрое изменение состава ПС на начальном этапе, так и быстрое снижение интенсивности этого процесса в дальнейшем. Это находит свое отражение в большом эквидистантном разрыве между линиями на рис. 9 *b*. В случаях моделей MODA и MODC подобные эквидистантные смещения соответствующих линий не наблюдаются.

### 5.3. Влияние угла отклонения поверхности подложки от грани (001)

В рамках моделей влияние величины угла  $\alpha$  отклонения подложки от грани (001) объясняется наличием процессов замещения на краях террас, константы скорости которых отличаются от констант скорости аналогичных процессов на поверхности террас вне зоны действия краевых эффектов. Результат влияния этих процессов на состав ПС и, как следствие, на состав твердого раствора контролируется двумя факторами: температурой подложки и периодом обновления краев террас. Период обновления края террас, который определяет длительность протекания процессов замещения в условиях влияния краевых эффектов, обратно пропорционален скорости роста и прямо пропорционален тангенсу угла  $\alpha$ . От температуры подложки зависит темп процессов замещения. Ниже приведены расчетные зависимости  $x$  от величины угла  $\alpha$  для нескольких значений  $T_s$  и различной молекулярной формы мышьяка при неизменных значениях прочих параметров роста (см. рис. 10–12). Линии на этих рисунках приведены для облегчения восприятия.

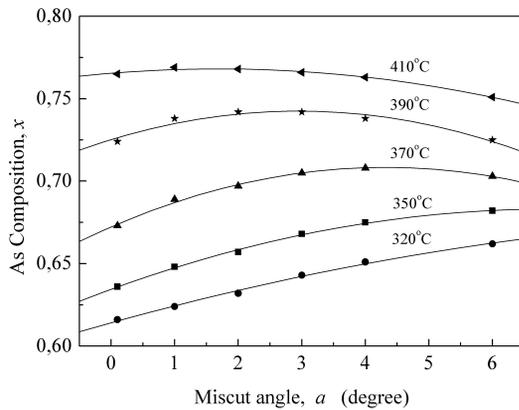


Рис. 11. Расчетные зависимости доли мышьяка  $x$  в твердом растворе  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  от  $\alpha$  при разных значениях  $T_s$ . Вычисления выполнялись с помощью MODB для  $\text{As}_2$

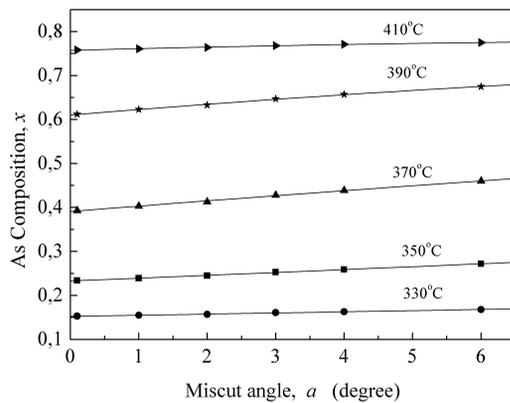


Рис. 12. Расчетные зависимости доли мышьяка  $x$  в твердом растворе  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  от  $\alpha$  при разных значениях  $T_s$ . Вычисления выполнялись с помощью MODC для  $\text{As}_2$

В случае использования потока молекул  $\text{As}_4$  при низкой  $T_s$  влияние  $\alpha$  незначительно, так как процессы замещения по вакансиям подавлены низкой температурой (рис. 10). С ростом  $T_s$  процессы замещения по вакансиям активизируются (возрастает их темп) и влияние  $\alpha$  становится более выраженным, что проявляется в увеличении наклона зависимостей. Сдвиг линий с ростом  $T_s$  в область больших значений  $x$  обусловлен причинами, рассмотренными выше. С ростом температуры и увеличении  $\alpha$  наблюдается вырождение процессов замещения на краях террас, обусловленное стремлением концентрации вакансий к предельному значению. Это связано с повышением темпа процесса замещения на краях террас и увеличением периода их обновления.

При МЛЭ с использованием  $\text{As}_2$  в условиях существования ПС(1 × 3) проявляется значительное (а при низких и средних значениях — доминирующее) влияние на  $x$  процессов с прямым замещением сверхмонослойных димеров сурьмы димерами мышьяка (рис. 11, вычисления выполнены с применением MODB). Изменение угла наклона зависимостей с ростом  $T_s$  менее выражено по сравнению со случаем использования  $\text{As}_4$ . Причины данного эффекта рассмотрены выше при обсуждении скоростных зависимостей.

Зависимости для переходной ПС и  $\text{As}_2$  были построены с помощью модели MODC (рис. 12). Наблюдается картина, качественно близкая к полученной с помощью MODA. Это обусловлено схожими механизмами замещения. Менее выраженное увеличение угла наклона зависимостей обусловлено большей энергией активации образования вакансий в случае переходной ПС по сравнению с ПС(1 × 3). В данном диапазоне значений  $T_s$  система в рамках MODC находится в области пологого участка экспоненциальной зависимости константы скорости процесса образования вакансий от температуры (в случае MODA система находилась в области крутого участка этой экспоненциальной зависимости).

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель формирования состава твердого раствора  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  при МЛЭ на вицинальной поверхности (001) с использованием потоков молекул мышьяка ( $\text{As}_2$  или  $\text{As}_4$ ) и сурьмы  $\text{Sb}_4$ . Рассмотрены и проанализированы варианты модели, отличающиеся в части механизмов хемосорбции молекул  $\text{As}_4$  и  $\text{As}_2$ .

В основу модели положен двумерно-слоевой механизм роста, при котором террасы, имеющие реконструированную поверхность, последовательно достраиваются в областях роста, локализованных в изломах ступеней. В областях роста в узлы анионной подрешетки кристалла встраиваются атомы элементов пятой группы, как входящие в состав поверхностной сверхструктуры террас в виде димеров, так и поступающие в область роста в виде молекул из физисорбированного состояния. В рассмотрение включены элементарные процессы массопереноса в областях роста, на поверхности террас вне областей роста и их краях. Вклад процессов замещения на поверхности и краях террас в формирование состава твердого раствора определяется их темпом

и длительностью. Длительность процессов замещения контролируется скоростью роста, а их темп — температурой. Анализ экспериментальных данных в рамках рассмотренных вариантов модели показал, что причинами изменения доли мышьяка в твердом растворе при смене молекулярной формы мышьяка в потоке является совокупность следующих факторов:

1) различие механизмов замещения в ПС с участием двухатомных и четырехатомных молекул мышьяка;

2) различие уровней залегания молекул  $As_2$  и  $As_4$  в потенциальной яме физисорбированного состояния;

3) различие констант скорости хемосорбции двухатомных и четырехатомных молекул мышьяка на вакансиях и в областях роста.

Доминирующее влияние оказывает различие механизмов замещения. Получено, что механизм взаимодействия молекул  $As_2$  с поверхностью  $InAs_xSb_{1-x}(001)$  меняется со сменой ПС(1×3) на ПС(8×2).

Модель в широком диапазоне условий роста непротиворечиво описывает сложное поведение доли мышьяка в твердом растворе в зависимости от  $J_{In}$ ,  $J_{As_2}$ ,  $J_{As_4}$ ,  $J_{Sb_4}$ ,  $T_s$ ,  $V_g$  и  $\alpha$ . Она позволяет проводить априори оценку состава твердого раствора  $InAs_xSb_{1-x}$  в зависимости от условий роста, а также осуществлять подбор величин молекулярных потоков элементов пятой группы, обеспечивающих получение требуемого состава твердого раствора при выбранных значениях температуры, скорости роста, а также сверхструктурного состояния и угла разориентации поверхности подложки.

В модели не учтены в явном виде факторы, которые могут иметь место в реальных условиях. Например, хемосорбция (десорбция) димеров мышьяка и сурьмы во внеструктурное положение ПС, а также их диффузия в этом состоянии. Не обсуждалась возможность локализации молекул в физисорбированном состоянии при переходе DV→MV. Исключены из рассмотрения межслоевая диффузия и роль ступеней в этом процессе. Отсутствует учет влияния фактора упругих напряжений. Но модель может быть усовершенствована путем добавления в рассмотрение неучтенных процессов, а также использована для анализа достоверности дискуссионных представлений о процессах МЛЭ соединений  $A^{III}B^V$ . Например, при исследовании вопросов о механизмах хемосорбции четырехатомных молекул элементов пятой группы или локализации двухатомных молекул в физисорбированном слое при их

термическом восстановлении из химически связанного состояния.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант №075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bosacchi, S. Franchi, P. Allegri et al., *J. Cryst. Growth* **201/202**, 858 (1999), doi:10.1016/s0022-0248(98)01473-0.
2. W. L. Sarney and S. P. Svensson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **33**, 060604 (2015), doi:10.1116/1.4935892.
3. T. Zederbauer, A. M. Andrews, D. MacFarland et al., *APL Mater.* **5**, 035501 (2017), doi:10.1063/1.4973216.
4. J. Klem, D. Huang, H. Morkoc et al., *J. Appl. Phys. Lett.* **50**, 1364 (1987), doi:10.1063/1.97857.
5. X. Sun, S. Wang, J. S. Hsu et al., *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8**, 817 (2002), doi:10.1109/JSTQE.2002.800848.
6. K. Mochizuki and T. Nishinaga, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, 1585 (1988), doi:10.1143/JJAP.27.1585.
7. Е. А. Емельянов, А. В. Васев, Б. Р. Семягин и др., *ФТП* **53**, 512 (2019), doi:10.21883/FTP.2019.04.47451.8981.
8. M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 013531 (2006), doi:10.1063/1.2216049.
9. Е. А. Емельянов, Д. Ф. Феклин, А. В. Васев и др., *Автометрия* **47**, 43 (2011).
10. J. R. Arthur, *Surf. Sci.* **43**, 449 (1974), doi:10.1116/1.1317818.
11. C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **64**, 293 (1977), doi:10.1016/0039-6028(77)90273-4.
12. K. Ploog, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **11**, 171 (1981), doi:10.1146/annurev.ms.11.080181.001131.
13. J. M. Van Hove and P. J. Cohen, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 726 (1982), doi:10.1063/1.96017.
14. C. E. C. Wood, C. R. Stanley, G. W. Wicks, and M. B. Esi, *J. Appl. Phys.* **54**, 1868 (1983), doi:10.1063/1.332239.
15. Y. H. Wang, W. C. Liu, C. Y. Chang, and S. A. Liao, *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**(1), 30 (1986), doi:10.1116/1.583319.
16. T. Nomura, H. Ogasawara, M. Miyao, and M. Hagino, *J. Cryst. Growth* **111**, 61 (1991), doi:10.1016/0022-0248(91)90947-4.

17. S. Yu. Karpov and M. A. Maiorov, *Surf. Sci.* **393**, 108 (1997), doi:10.1016/S0039-6028(97)00563-3.
18. E. S. Tok, J. H. Neave, F. E. Allegretti, J. Zhang, T. S. Jones, and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **371**, 277 (1997), doi:10.1016/S0039-6028(96)01085-0.
19. Ю. Г. Галицын, И. И. Мараховка, С. П. Мощенко, В. Г. Мансуров, *Письма в ЖТФ* **7**, 31 (1998).
20. Е. А. Емельянов, М. А. Путьято, Б. Р. Семягин, Д. Ф. Феклин, В. В. Преображенский, *ФТП* **49**, 163 (2015), doi:10.1016/S0039-6028(96)01085-0.
21. R. Heckingbottom, G. J. Davies, and K. A. Prior, *Surf. Sci.* **132**, 375 (1983), doi:10.1016/0039-6028(83)90548-4.
22. R. Heckingbottom, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 572 (1985), doi:10.1116/1.583182.
23. H. Seki, A. Koukitu, *J. Cryst. Growth.* **78**, 342 (1986), doi:10.1016/0022-0248(86)90070-9.
24. П. С. Копьев, Н. Н. Леденцов, *ФТП* **22**, 1729 (1988).
25. S. V. Ivanov P. D. Altukhov, T. S. Argunova et al., *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 347 (1993).
26. А. Ю. Егоров, А. Р. Ковш, А. Е. Жуков, В. М. Устинов, П. С. Копьев, *ФТП* **31**, 1153 (1997), doi:10.1134/1.1187033.
27. A. Y. Egorov, A. R. Kovsh, V. M. Ustinov et al., *J. Cryst. Growth.* **188**, 69 (1998), doi:10.1134/1.1187033.
28. М. А. Путьято, Е. А. Емельянов, М. О. Петрушков и др., *ЖЭТФ* **165**, 51 (2024), doi:10.31857/S0044451024010061.
29. N. Jones, *The Atomic Structure of the Indium Antimonide (001) Surface: The Degree of Doctor of Philosophy at the University of Leicester* (1998).