

УДК 539.23, 538.958
DOI: 10.7868/S25000640230303

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

© 2023 г. Л.С. Лунин^{1,2}, О.В. Девицкий², А.С. Пашенко¹,
А.В. Донская¹, Д.А. Никулин¹

Аннотация. На примере выращенных твердых растворов GaInAsP и GaInAsSbBi на подложках GaP с кристаллографической ориентацией (111) изучены особенности импульсного лазерного напыления многокомпонентных твердых растворов на основе соединений III–V групп. Твердые растворы выбраны исходя из обозначенных трудностей при выращивании методом импульсного лазерного напыления в связи с тем, что состоят из двух металлов III группы и трех легколетучих металлоидов V группы. Вследствие актуальности их практического использования для выращивания оптоэлектронных гетероструктур методами рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, сканирующей электронной микроскопии и рамановского рассеяния проведен анализ состава твердых растворов и их морфологии. Экспериментально показано, что комбинирование лазерного флюенса и добавления в состав поверхностно-активных элементов, таких как Bi или Sb, позволяет снизить плотность капель на поверхности выращенной пленки на три порядка, а их средний размер уменьшить с 300 до 45 нм. Методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа определено, что капли состоят из индия. Основными причинами нарушения стехиометрии являются капли In и частичная десорбция элементов V группы. Установлено, что источником капель In являются образование жидкой фракции In на поверхности мишени при распылении с флюенсом 2,3 Дж/см² и высокая поверхностная диффузия In из объема слоя на поверхность. Введение поверхностно-активных элементов в состав твердого раствора приводит к предотвращению десорбции легколетучих элементов V группы, например мышьяка. Повышением лазерного флюенса и подбором состава твердого раствора можно улучшать морфологию тонких пленок, выращенных методом импульсного лазерного напыления.

Ключевые слова: импульсное лазерное напыление, твердые растворы, GaP, полупроводники, соединения III–V групп.

PECULIARITIES OF GROWING MULTICOMPONENT SOLID SOLUTIONS BY PULSED LASER DEPOSITION

L.S. Lunin^{1,2}, O.V. Devitsky², A.S. Pashchenko¹, A.V. Donskaya¹, D.A. Nikulin¹

Abstract. Using the example of GaInAsP and GaInAsSbBi solid solutions grown on GaP substrates with crystallographic orientation (111), the features of pulsed laser deposition of multicomponent solid solutions based on group III–V compounds are studied. The solid solutions were chosen based on the indicated difficulties in growing by the method of pulsed laser deposition due to the fact that they consist of two group III metals and three highly volatile group V metalloids. Due to the relevance of their practical use for growing optoelectronic heterostructures by X-ray energy-dispersive microanalysis, scanning electron microscopy, and Raman scattering, an analysis of the composition of solid solutions and their morphology was carried out.

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова (Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russian Federation), Российская Федерация, 346400, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, e-mail: lunin_ls@mail.ru

² Северо-Кавказский федеральный университет (North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russian Federation), Российская Федерация, 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1, e-mail: v2517@rambler.ru

It has been experimentally shown that the combination of an increase in the laser fluence and the addition of surface-active elements such as Bi or Sb to the composition makes it possible to reduce the droplet density on the surface of the grown film by three orders of magnitude, and reduce their average size from 300 nm to 45 nm. It was determined by X-ray energy-dispersive microanalysis that the droplets consist of indium. The main causes of stoichiometry violation are In droplets and partial desorption of V group elements. It has been established that the source of In droplets is the formation of a liquid fraction of In on the target surface during sputtering with a fluence of 2.3 J/cm² and high surface diffusion of In from the bulk of the layer to the surface. It has been found that the introduction of surface-active elements into the composition of the solid solution leads to the prevention of desorption of highly volatile elements of the V group, for example, arsenic. It is shown that by increasing the laser fluence and selecting the composition of the solid solution, it is possible to improve the morphology of thin films grown by pulsed laser deposition.

Keywords: pulsed laser deposition, solid solutions, GaP, semiconductors, group III–V compounds.

ВВЕДЕНИЕ

Метод импульсного лазерного напыления (ИЛН) является перспективным и быстроразвивающимся методом получения многокомпонентных твердых растворов [1–3]. Он известен своей относительной простотой оснастки, высокой чистотой напыляемых слоев, сохранением стехиометрии химического состава слоя и распыляемой мишени [3; 4]. Метод нашел уже применение для выращивания слоев сверхпроводящих материалов и диэлектрических покрытий. В последние годы ИЛН начал применяться для выращивания тонких пленок полупроводников. Одним из недостатков метода является наличие капель на поверхности пленки. Существует несколько подходов по устранению этого недостатка. Они заключаются в использовании перекрещивающихся пучков двух плазменных факелов [5] и применении различных систем скоростной механической сепарации плазменного факела [6]. При использовании ИЛН для распыления многокомпонентных мишеней сложно реализовать конгруэнтный перенос состава мишени на подложку. Если рассматривать применимость метода к полупроводниковым твердым растворам, в состав которых могут входить легколетучие элементы, то при ИЛН с относительно низкими значениями флюенса происходит формирование эрозионно-плазменного факела в виде узкого пучка, из-за чего может изменяться диаграмма разлета некоторых компонентов мишени. Условный порог лазерного флюенса мы определяем на уровне 2 Дж/см². В режиме ИЛН с высоким флюенсом (более 2 Дж/см²) равномерность разлета компонентов мишени увеличивается, но одновременно повышается вероятность образования пленок нестехиометрического состава [4]. Применительно к полупроводниковым твердым

растворам III–V и CIGS, если в составе мишени присутствует более одного металла III группы, то на поверхности могут образовываться капли [7; 8], может ухудшаться морфология и нарушаться стехиометрия слоя [9].

В данной работе в качестве объектов исследования использовали твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y-z}Sb_yBi_z$, напыленные на подложки GaP. Твердые растворы выбраны исходя из обозначенных трудностей при ИЛН и состоят из двух металлов III группы и трех легколетучих металлоидов V группы, а также из актуальности их практического использования для выращивания оптоэлектронных гетероструктур видимого [10] и инфракрасного диапазонов [11].

Цель работы заключается в изучении состава и морфологии поверхности тонких пленок на основе твердых растворов $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y-z}Sb_yBi_z$, выращенных на подложках GaP (111) при значениях флюенса более 2 Дж/см².

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

ИЛН тонких пленок $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y-z}Sb_yBi_z$ проводили при помощи АYG:Nd³⁺ лазера LS-2134Y с длиной волны 532 нм (вторая гармоника). Для распыления использовали мишени $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ с расчетным составом $x = 0,84$, $y = 0,68$ и $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y-z}Sb_yBi_z$ с расчетным составом $x = 0,85$, $y = 0,1$, $z = 0,1$. Напыление осуществляли на подложки GaP *n*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (111). Все тонкие пленки напылялись в течении 60 мин при остаточном давлении в камере 10⁻⁴ Па. Дистанция от распыляемой мишени до подложки GaP составляла 70 мм. Рост тонких пленок осуществляли при

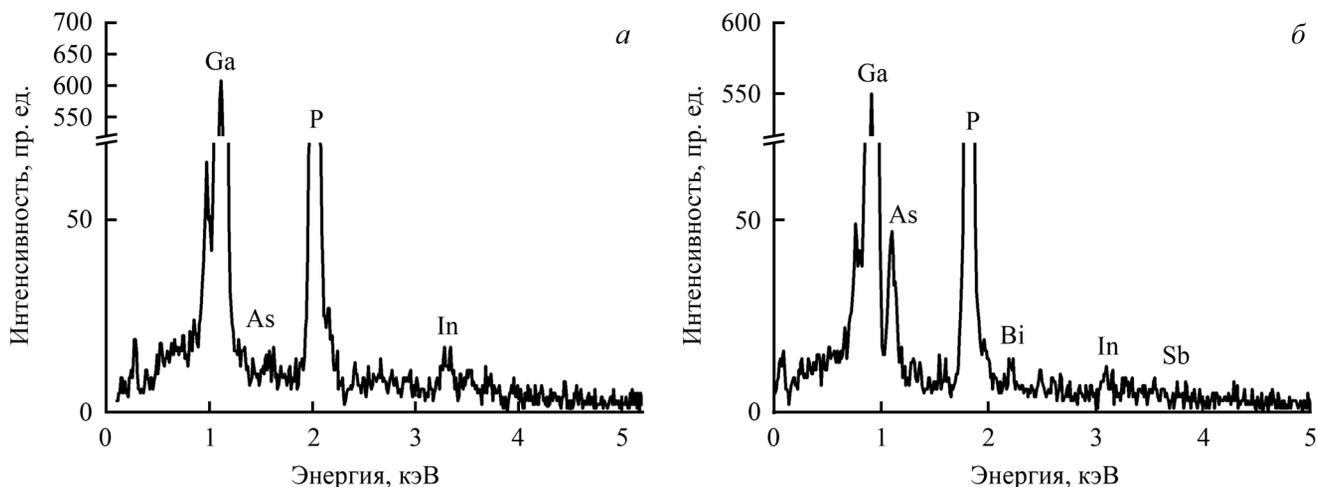


Рис. 1. Энергодисперсионные рентгеновские спектры элементного анализа твердых растворов на подложках *n*-GaP (111) GaInAsP (*a*) и GaInAsSbBi (*б*).

Fig. 1. Energy dispersive X-ray spectra of elemental analysis of solid solutions on *n*-GaP (111) substrates GaInAsP (*a*) and GaInAsSbBi (*б*).

температуре 450 °С, лазерном флюенсе $F = 2,3 \text{ Дж/см}^2$, длительности импульсов 10 нс, частоте повторения импульсов 15 Гц.

Определение химического состава и изучение морфологии пленок проводили методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) с помощью приставки Oxford Instruments «INCAx-sight» и сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss Evo 40 с энергией пучка 8 кэВ для уменьшения сигнала из подложки. Статистический анализ капель выполняли в программе ImageJ. Изучение химических связей в полученных пленках осуществляли методом рамановской спектроскопии на спектрометре inVia Raman Microscope (Renishaw) при комнатной температуре. В качестве

источника возбуждения использовали лазер с длиной волны 514 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе был проведен элементный анализ методом EDX (рис. 1). На спектрах присутствуют все химические элементы твердых растворов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ (рис. 1*a*) и $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y-z}\text{Sb}_y\text{Bi}_z$ (рис. 1*б*). Особенности измеренных EDX спектров являются высокая интенсивность пиков Ga, P и малые интенсивности пиков Bi, Sb, As. По результатам EDX была определена концентрация элементов выращенных твердых растворов: для $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ – Ga – 46,32 ат. %,

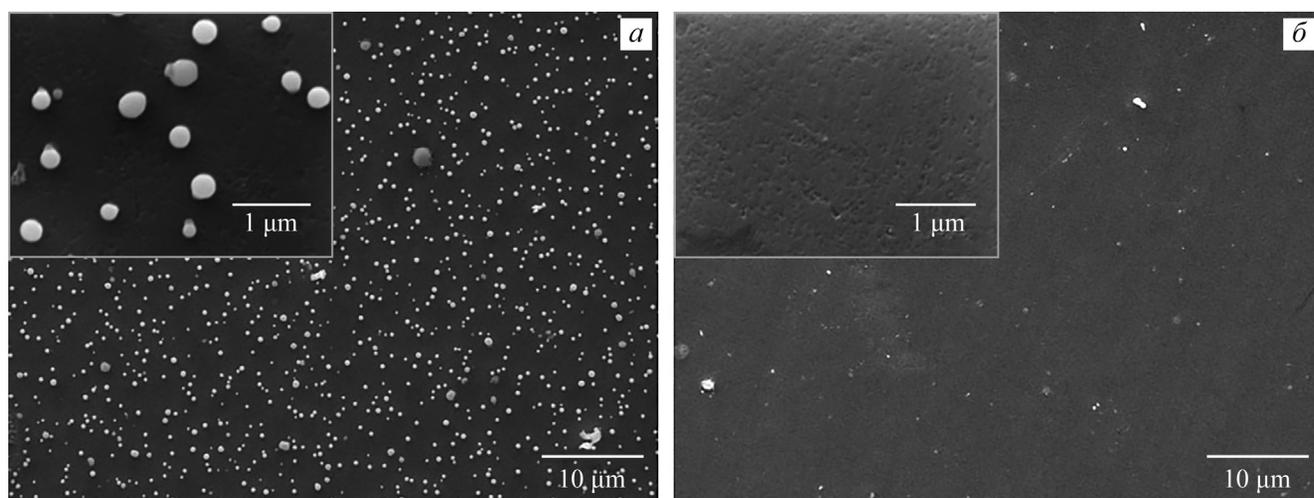


Рис. 2. SEM-изображения морфологии твердых растворов на подложках *n*-GaP (111) GaInAsP (*a*) и GaInAsSbBi (*б*).

Fig. 2. SEM-images of the morphology of solid solutions on *n*-GaP (111) substrates GaInAsP (*a*) and GaInAsSbBi (*б*).

In – 2,66 ат. %, As – 0,56 ат. %, P – 50,45 ат. %; для $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y-z}\text{Sb}_y\text{Bi}_z$ – Ga – 47,26 ат. %, In – 1,93 ат. %, As – 21,31 ат. %, Sb – 1,32 ат. %, Bi – 0,89 ат. %, P – 29,46 ат. %. Видно, что для всех твердых растворов нарушено соотношение элементов III и V групп (50 : 50). Вероятными причинами мы считаем изменение поверхностной диффузии элементов и частичную десорбцию некоторых легколетучих элементов V группы. В данном случае в пленке $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ наблюдается заниженное содержание мышьяка по отношению к мишени. Следует обратить внимание, что из-за наличия элементов подложки Ga и P в составе пленки нужно рассматривать результаты EDX как качественные, а не количественные.

На рисунке 2 приведены результаты SEM по исследованию морфологии выращенных пленок. В случае твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ (рис. 2а) наблюдаем присутствие капель на поверхности пленки. Элементный анализ показал, что капли состоят из In. Размер капель достигает 300–500 нм (рис. 2а, вставка), а их поверхностная плотность составляет $3 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$. В случае $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y-z}\text{Sb}_y\text{Bi}_z$ отмечаем более совершенную морфологию пленок. Средний размер капель ~46 нм. Поверхностная плотность капель не превышает $4,7 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$. На вставках рисунков 2а, б замечаем неоднородности рельефа, которые, по-видимому, образованы частичными дислокациями в слое из-за нарушения соотношения элементов III/V в твердом растворе, как это происходит в случае с пленкой $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ (рис. 1а). Также частичное нарушение стехиометрии мы связываем с наличием капель на поверхности слоев. Уменьшение размеров капель и их поверхностной плотности в пленке $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y-z}\text{Sb}_y\text{Bi}_z$ при одинаковой температуре роста и лазерном флюенсе 2,3 Дж/см² обусловлено изменением процессов поверхностной диффузии из-за присутствия поверхностно-активного элемента Bi.

Для изучения химических связей между элементами синтезированных твердых растворов были измерены рамановские спектры (рис. 3). В таблице 1 обобщены результаты измеренных частот фононных оптических мод компонентов твердых растворов и их значения, опубликованные в литературных источниках. Из особенностей измеренных спектров (рис. 3) можно выделить доминирование мод GaP LO ($404,46 \text{ см}^{-1}$) и TO (364 см^{-1}) для обоих твердых растворов из-за малой толщины пленок и про-

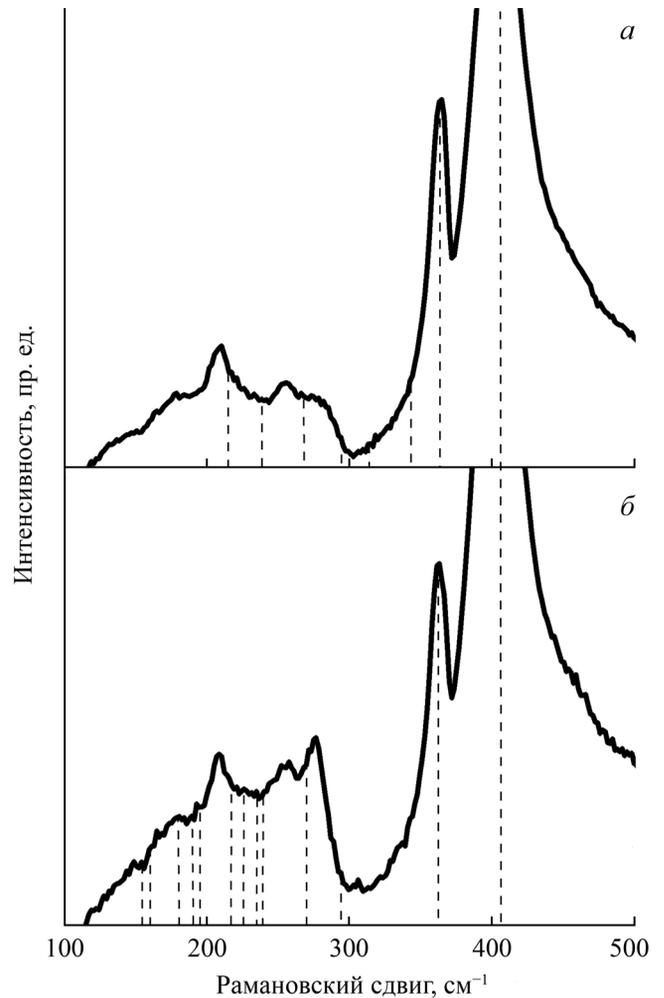


Рис. 3. Спектры рамановского смещения твердых растворов на подложках *n*-GaP (111) GaInAsP (а) и GaInAsSbBi (б). Пунктирными линиями обозначены частоты фононных мод из опубликованных данных (табл. 1).

Fig. 3. Raman shift spectra of solid solutions on *n*-GaP(111) substrates GaInAsP (a) and GaInAsSbBi (b). The dotted lines indicate the phonon mode frequencies from the published data (Table 1).

никновения лазерного излучения в подложку GaP, а также сдвиг мод GaAs, GaSb, InAs и InSb в области 200–300 см⁻¹ по сравнению с литературными данными. В случае твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ (рис. 3а) пики InP LO ($339,1 \text{ см}^{-1}$) и TO ($313,16 \text{ см}^{-1}$) имеют слабые интенсивности, что обусловлено его низкой концентрацией в слое и преобладанием непрямозонных оптических переходов [12]. Также прослеживаем преобладание моды GaAs TO над GaAs LO по интенсивности. В твердом растворе $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y-z}\text{Sb}_y\text{Bi}_z$ (рис. 3б) наблюдается доминирование моды GaAs LO над GaAs TO по интенсивности с одновременным смещением их в область меньших волновых чисел. Данный эффект объясняется более высокой концентрацией As в пленке

Таблица 1. Фононные частоты бинарных компонент III–V групп, составляющих твердые растворы GaInAsP и GaInAsSbBi
Table 1. Phonon frequencies of group III–V binary components constituting GaInAsP and GaInAsSbBi solid solutions

Бинарный компонент твердого раствора / Binary component of solid solution	Измеренные частоты фононных мод в твердом растворе GaInAsP / Measured frequencies of phonon modes in the GaInAsP solid solution		Измеренные частоты фононных мод в твердом растворе GaInAsSbBi / Measured frequencies of phonon modes in the GaInAsSbBi solid solution	
	LO, cm ⁻¹	TO, cm ⁻¹	LO, cm ⁻¹	TO, cm ⁻¹
GaP	404,46	364,95	–	–
GaAs	281,93	255,84	276,73	257,58
InP	339,1	313,16	–	–
InAs	233,15	210,42	252,35	220,92
GaSb	–	–	234,90	226,16
InSb	–	–	192,88	180,59
InBi	–	–	161,24	154,19
GaBi	–	–	208,66	189,37

$Ga_xIn_{1-x}As_{1-y-z}Sb_yBi_z$ по сравнению с $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ (рис. 1). Смещение этих мод обусловлено механизмами релаксации в пленке и наличием дислокаций (рис. 2б). Широкий пик 208,66 см⁻¹ мы соотносим с модой GaBi LO, положение которой близко к теоретическому 205 см⁻¹ [13]. Эти факторы свидетельствуют о нарушении правила отбора для решетки цинковой обманки, выражающемся в смешении фононных мод (InBi + InSb) в диапазоне 150–200 см⁻¹ из-за разупорядочивания элементов (нарушения дальнего порядка) твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИЛН выращены твердые растворы $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ и $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y-z}Sb_yBi_z$ с флюенсом 2,3 Дж/см². Увеличением лазерного флюенса и введением в состав поверхностно-активных элементов (Bi) удалось достичь снижения плотности капель In на три порядка в твердом растворе $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y-z}Sb_yBi_z$ по сравнению с $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ при неизменной температуре роста. Основными

причинами образования капель являются появление жидкой фракции In на поверхности мишени и высокая поверхностная диффузия In из объема слоя на поверхность [7]. Таким образом показано, что повышением лазерного флюенса и составом твердого раствора можно улучшать морфологию тонких пленок, выращенных методом ИЛН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Северо-Кавказскому федеральному университету за помощь в рамках конкурса поддержки проектов научных групп и отдельных ученых университета. Работа выполнена в рамках инициативной НИР ЮРГПУ (НПИ) № ПЗ-392, а также с использованием ресурсов центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета и при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687) (выращивание экспериментальных образцов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (REFERENCES)

- Ogugua S.N., Ntwaeaborwa O.M., Swart H.C. 2020. Latest development on pulsed laser deposited thin films for advanced luminescence applications. *Coatings*. 10(11): 1078–1099. doi: 10.3390/coatings10111078
- Li G., Wang W., Yang W., Wang H. 2015. Epitaxial growth of group III-nitride films by pulsed laser deposition and their use in the development of LED devices. *Surface Science Reports*. 70(3): 380–423. doi: 10.1016/j.surfrep.2015.06.001
- Vanalakar S.A., Agawane G.L., Shin S.W., Suryawanshi M.P., Gurav K.V., Jeon K.S., Patil P.S., Jeong C.W., Kim J.Y., Kim J.H. 2015. A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 619: 109–121. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.018
- Ettlinger R.B., Cazzaniga A., Canulescu S., Pryds N., Schou J. 2015. Pulsed laser deposition from ZnS and Cu₂SnS₃ multicomponent targets. *Applied Surface Science*. 336: 385–390. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.165
- Khaydukov E.V., Novodvorsky O.A., Lotin A.A., Rocheva V.V., Khranova O.D., Panchenko V.Ya. 2010. Probe studies of laser erosion plume arising at silicon ablation in vacuum. *Technical Physics*. 55(4): 491–495. doi: 10.1134/S1063784210040092

6. Новодворский О.А., Лотин А.А., Хайдуков Е.В. *Устройство для лазерно-плазменного напыления: Патент на полезную модель № RU89906U1 Российской Федерации*. Заявители и правообладатели ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, № заявки 2009125756/22. Заявл. 06.07.2009, опублик. 20.12.2009. Бюл. № 35.
Novodvorsky O.A., Lotin A.A., Khaydukov E.V. *Ustroystvo dlya lazerno-plazmennogo napyleniya: Patent na poleznuyu model' № RU89906U1 Rossiyskoy Federatsii*. [Device for laser-plasma spraying: Patent No RU89906U1, Russian Federation]. Applicants and rights holders Laser Problems and Information Technologies Institute of the Russian Academy of Sciences, application number 2009125756/22. The date of application 6 June 2009, published 20 December 2009. (In Russian).
7. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunin L.S., Kasyanov I.V., Pashchenko O.S., Nikulin D.A. 2022. Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 743(13): 139064. doi: 10.1016/j.tsf.2021.139064
8. Chen S.C., Hsieh D.H., Jiang H., Liao Y.K., Lai F.I., Chen C.H., Luo C.W., Juang J.Y., Chueh Y.L., Wu K., Kuo H.C. 2014. Growth and characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by nanosecond and femtosecond pulsed laser deposition. *Nanoscale Research Letters*. 9(1): 280–286. doi: 10.1186/1556-276X-9-280
9. Pashchenko A.S., Devitsky O.V., Lunin L.S., Lunina M.L., Pashchenko O.S. 2022. Structural properties of GaInAsSbBi solid solutions grown on GaSb substrates. *Technical Physics Letters*. 48(5): 52–55. doi: 10.21883/TPL.2022.05.53481.19164
10. Oshima R., France R.M., Geisz J.F., Norman A.G., Steiner M.A. 2017. Growth of lattice-matched GaInAsP grown on vicinal GaAs(001) substrates within the miscibility gap for solar cells. *Journal of Crystal Growth*. 458: 1–7. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.025
11. Carrasco R.A., Morath C. P., Logan J.V., Woller K.B., Grant P.C., Orozco H., Milosavljevic M.S., Johnson S.R., Balakrishnan G., Webster P.T. 2022. Photoluminescence and minority carrier lifetime of quinary GaInAsSbBi grown on GaSb by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*. 120(3): 031102. doi: 10.1063/5.0078809
12. Bedel E., Landa G., Carles R., Redoules J.P., Renucci J.B. 1986. Raman investigation of the InP lattice dynamics. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 19(10): 1471–1479. doi: 10.1088/0022-3719/19/10/004
13. Yue L., Wang P., Wang K., Wu X., Pan W., Li Y., Song Y., Gu Y., Gong Q., Wang Sh., Ning J., Xu Sh. 2015. Novel InGaPBi single crystal grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Express*. 8(4): 041201. doi: 10.7567/APEX.8.041201

Поступила 30.06.2023