

01:06;11;12

Кинетическая модель роста GaAs (100) из молекулярных пучков

© С.Ю. Карпов, М.А. Майоров

Центр перспективных технологий и разработок, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 10 ноября 1996 г.

Построена кинетическая модель роста GaAs(100) из молекулярных пучков. Рассмотрены элементарные процессы на поверхности: хемисорбция атомов и молекул, встраивание атомов в кристалл, декомпозиция кристалла и десорбция атомов III и молекул V группы в вакуум. Коэффициенты прилипания и кинетические константы получены из прямого сравнения с экспериментальными данными. Модель позволяет определить десорбированные и отраженные от поверхности потоки, скорость роста, покрытия поверхности атомами III и групп в зависимости от падающих потоков и температуры. С помощью модели можно оценить границы применимости термодинамического подхода, а также минимальную температуру эпитаксии. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями.

В работе предложена кинетическая модель роста GaAs(100) из молекулярных пучков с минимальным числом параметров, оцениваемых из сравнения с экспериментом.

Рассмотрим элементарные процессы, протекающие на поверхности GaAs(100): хемисорбцию атомов III и молекул V групп, встраивание атомов III и V групп из адсорбционного слоя в кристалл, декомпозицию кристалла, при которой атомы переходят обратно в адсорбционный слой, и десорбцию атомов и молекул из адсорбционного слоя в вакуум. Ограничимся процессами, происходящими в одном адсорбционном слое, включающем анионный и катионный подслои. Будем считать, что кристалл растет послойно и что вероятность нуклеации на террасах между ступенями мала. Катионный подслой, близлежащий к кристаллу, предполагается заполненным атомами галлия (Ga), анионный (верхний) подслой может содержать хемосорбированные атомы галлия (Ga) и мышьяка (As); незанятые места в анионном подслое — вакансии. Считаем, что

адсорбированные атомы статистически распределены по поверхности, т. е. пренебрегаем кооперативными эффектами, димеризацией атомов и не учитываем влияние реконструкции поверхности.

Хорошо известно, что коэффициент прилипания атомов Ga к поверхности GaAs (100) близок к единице и не зависит от ее состояния. Это означает, что время жизни комплексов галлий-на-галлии и галлий-на-мышьяке, образующихся в процессе адсорбции, значительно больше характерного времени перескока атомов между соседними узлами решетки. В этом случае взаимодействие атомов Ga с поверхностью нелокально: атом мигрирует и находит вакантное место прежде, чем он десорбируется из адсорбционного слоя. Аналогичное поведение атомов Ga предполагается в случае декомпозиции кристалла.

Коэффициент прилипания молекул As_n зависит как от покрытия поверхности адсорбированными атомами As, так и от типа взаимодействующих молекул (As_2 или As_4). В [1] построена модель, согласно которой коэффициенты прилипания димеров (As_2) и тетрамеров (As_4) к поверхности GaAs(100) связаны с покрытием поверхности мышьяком θ_{As} соотношениями

$$S_{As_2} = (1 - \theta_{As})^2 \quad S_{As_4} = \frac{s_m \cdot (1 - \theta_{As})^2}{1 - s_m + s_m \cdot (1 - \theta_{As})^2}, \quad (1)$$

где $s_m = 0.5$ — максимальное значение коэффициента прилипания As_4 к поверхности GaAs(100) [2].

Скорость роста v_g определяется конкурирующими процессами встраивания атомов в кристалл и его декомпозиции. Вводя кинетические константы встраивания (γ) и декомпозиции (d) и учитывая статистическое распределение атомов в адсорбционном слое, а также сделанные выше предположения, можно получить:

$$v_g = \gamma \cdot \theta_{Ga} \cdot \theta_{As} - d \cdot (1 - \theta_{As}), \quad (2)$$

где θ_{Ga} — покрытие поверхности атомами галлия.

Основными десорбируемыми с поверхности GaAs(100) частицами являются атомы галлия и димеры мышьяка [3]. Темп десорбции определяется соответствующей константой скорости десорбции (k_{Ga} или k_{As_2}) и величиной покрытия (θ_{Ga} или θ_{As}). Десорбция As_2 при этом является реакцией второго порядка [4,5].

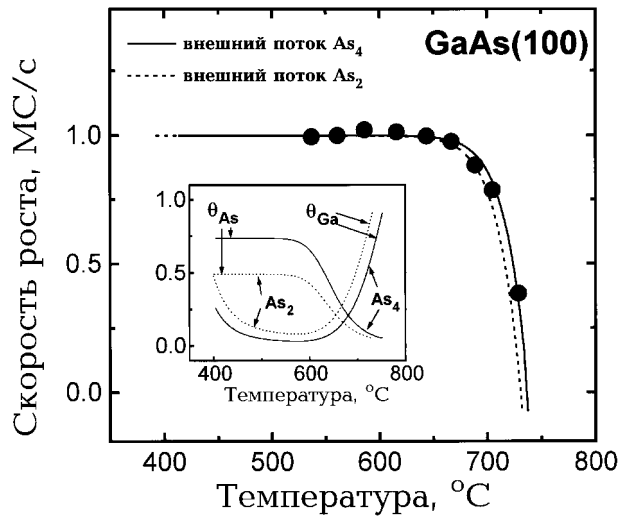


Рис. 1. Скорость роста в зависимости от температуры. Данные [11] получены при падающем потоке мышьяка $F_{As_2} = 1.9$ МС/с и $F_{As_4} = 3.8$ МС/с. Пунктирной и сплошной линиями показаны соответствующие теоретические кривые. На вставке приводятся изменения покрытий для рассмотренных случаев.

Учитывая сказанное выше и принимая во внимание стехиометричность растущего кристалла, можно получить балансные уравнения, описывающие динамику изменения покрытий поверхности атомами III и V групп:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_{Ga}}{\partial t} &= F_{Ga} - k_{Ga} \cdot \theta_{Ga} - \nu_g(\theta_{Ga}, \theta_{As}), \\ \frac{\partial \theta_{As}}{\partial t} &= n \cdot s_{As_n} \cdot F_{As_n} - 2k_{As_2} \theta_{As}^2 - \nu_g(\theta_{Ga}, \theta_{As}), \end{aligned} \quad (3)$$

где F_{Ga} и F_{As_n} — внешние потоки компонент, измеренные в монослоях в секунду. Система (3) позволяет рассчитывать покрытия поверхности атомами V и III групп, скорость роста кристалла, коэффициент прилипания молекул V группы, десорбированные потоки компонент в зависимости от внешних потоков и температуры.

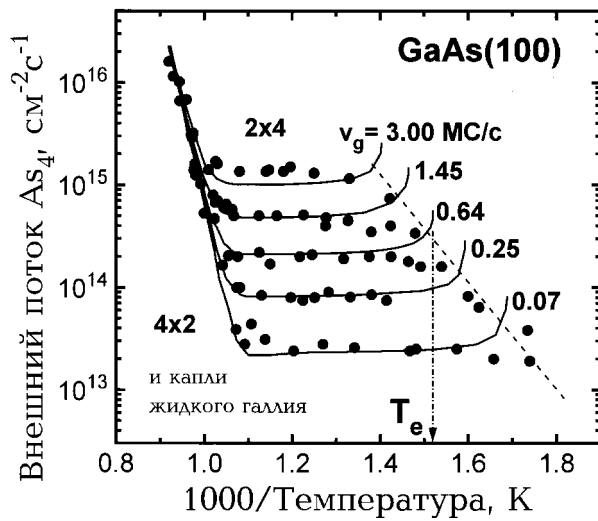


Рис. 2. Граница образования жидкой фазы. Экспериментальные точки [8] соответствуют переходу $(2 \times 4) \rightarrow (4 \times 2)$ при различных скоростях роста. Для скорости роста 0.64 МС/с указана минимальная температура эпитаксии T_e .

Решение системы (3) существует при $\theta_{Ga} + \theta_{As} \leq 1$. Это условие следует из предположения, что поверхностные процессы протекают в одном адсорбционном слое. В противном случае на поверхности накапливается избыточный Ga или As. В стационарных условиях неравенство $\theta_{Ga} + \theta_{As} \leq 1$ выполняется при

$$\theta_- \leq \theta_{As} \leq \theta_+,$$

$$\text{где } \theta_{\pm} = (2\gamma)^{-1} \left[(\gamma + d - k_{Ga}) \pm \sqrt{(\gamma - d + k_{Ga})^2 - 4\gamma F_{Ga}} \right]. \quad (4)$$

Кинетические константы, как правило, экспоненциально зависят от обратной температуры. Из (4) видно, что при достаточно низких температурах, когда кинетические константы становятся сравнимыми или меньшими внешних потоков, стационарное решение системы (3) исчезает. Это происходит при температуре T_e , которую можно

5* Письма в ЖТФ, 1997, том 23, № 1

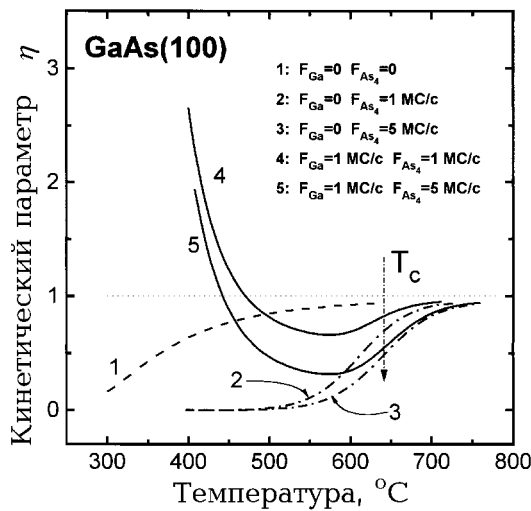


Рис. 3. Кинетический параметр η в зависимости от величин внешних потоков и температуры. Термодинамический подход применим при $\eta \approx 1$.

оценить из уравнения

$$F_{Ga} = \frac{1}{4} \gamma^{-1} (\gamma - d + k_{Ga})^2 \cong \frac{1}{4} \gamma (T_e) \text{ при } \gamma \gg d, k_{Ga}. \quad (5)$$

Фактически, T_e представляет собой минимальную температуру эпитаксии, ниже которой послойный рост кристалла срывается из-за накопления на поверхности избыточных атомов III или V групп.

Для сравнения теории с экспериментом нужно оценить величины констант k_{Ga} , k_{As_2} , γ и d . Константа k_{As_2} принята в соответствии с рекомендациями работ [2,5]. Как показано в [6], скорость десорбции атомов III группы с поверхности A^3B^5 близка к скорости испарения соответствующего элемента из его жидкой фазы. Для определения константы десорбции Ga использовались данные по давлению его насыщенных паров над жидкой фазой [7].

Для оценки γ мы обратились к экспериментальным данным по фазовой диаграмме поверхности GaAs(100) [8]. В [8] отмечалось, что для каждого внешнего потока Ga существует температура, ниже которой наблюдается резкое развитие шероховатости

Энергии активации и предэкспоненциальные множители кинетических констант, экстраполированных в форме $R = R_0 \exp(-E_a/k_B T)$

R	R_0	$E_a, \text{эВ}$
K_{GaAs}	$1.03 \cdot 10^{23} (\text{MC}/\text{c})^{3/2}$	4.56
k_{As_2}	$2.21 \cdot 10^{22} \text{MC}/\text{c}$	3.90
k_{Ga}	$4.16 \cdot 10^{13} \text{MC}/\text{c}$	2.71
γ	$5.36 \cdot 10^8 \text{MC}/\text{c}$	1.07
d	$8.89 \cdot 10^6 \text{MC}/\text{c}$	0.97

растущей поверхности. Ассоциируя эту температуру с минимальной температурой эпитаксии T_e и пользуясь соотношением (5), можно оценить константу γ и ее температурную зависимость из сравнения с данными [8].

Недостающую константу d можно найти, рассматривая термодинамическое равновесие "пар-кристалл", при котором выполняются два условия: а) скорость роста (испарения) равна нулю, б) уходящие от поверхности потоки компонент соответствуют приходящим потокам по величине и составу. Для арсенида галлия равновесные пары содержат преимущественно димеры As_2 и атомы Ga [9,10].

В равновесии потоки Ga и As_2 (F_{Ga}^{eq} и $F_{\text{As}_2}^{eq}$) связаны между собой в соответствии с законом действующих масс:

$$F_{\text{Ga}}^{eq} \cdot (F_{\text{As}_2}^{eq})^{1/2} = K_{\text{GaAs}}^* \beta_{\text{Ga}} \beta_{\text{As}_2}^{1/2} = K_{\text{GaAs}}, \quad (6)$$

где K_{GaAs}^* — константа равновесия образования GaAs из газовой фазы, $\beta_\nu = (2\pi m_\nu k_B T)^{-1/2}$ — фактор Герца-Кнудсена, m_ν — масса атома (молекулы), k_B — константа Болцмана. Выразив условия равновесия (а) и (б) из уравнений (2), (3) и используя (6), можно получить соотношение, связывающее кинетические константы элементарных процессов:

$$k_{\text{Ga}} \cdot d \cdot k_{\text{As}_2}^{1/2} / \gamma = K_{\text{GaAs}}. \quad (7)$$

В таблице приведены энергии активации и предэкспоненциальные множители кинетических констант, экстраполированных в аррениусовской форме. В случае внешних потоков Ga и As_2 система (3)

допускает приближенные аналитические решения:

$$\theta_{\text{As}} \cong 1 - \sqrt{F_{\text{Ga}}/2F_{\text{As}_2}}, \quad \nu_g \cong F_{\text{Ga}}$$

при $K_{\text{GaAs}}^{2/3} \ll k_{\text{As}_2} \ll F_{\text{As}_2}, F_{\text{Ga}},$ (8а)

$$\theta_{\text{As}} \cong \sqrt{\Delta F/k_{\text{As}_2}}, \quad \nu_g = F_{\text{Ga}} - K_{\text{GaAs}}/(\Delta F)^{1/2}$$

при $K_{\text{GaAs}}^{2/3} \ll F_{\text{As}_2}, F_{\text{Ga}} \ll k_{\text{As}_2},$ (8б)

где $\Delta F = F_{\text{As}_2} - \frac{1}{2}F_{\text{Ga}}$. Решение (8а) соответствует случаю умеренных и низких температур, а решение (8б) — случаю высоких температур, когда скорость роста уменьшается с повышением температуры за счет десорбции галлия. Выражение (8б) справедливо также для потока As_4 , если в (8б) произвести замену F_{As_2} на $2s_m F_{\text{As}_4}$.

Для сравнения теории с экспериментом мы рассчитали зависимость скорости роста $\text{GaAs}(100)$ от температуры (рис. 1). Данные, взятые из [11], соответствуют внешнему потоку галлия 1 МС/с. Экспериментальные точки в [11] были получены для внешнего потока $F_{\text{As}_2} = 1.9$ МС/с и $F_{\text{As}_4} = 3.8$ МС/с. Численное решение системы уравнений (3) и аналитические зависимости (8) дали зависимости $\nu_g(T)$, сдвинутые по температуре друг относительно друга не более чем на 2 К.

Ранее отмечалось [8], что накопление на поверхности GaAs более одного монослоя атомов галлия ведет к образованию жидкой фазы. В нашей модели это соответствует уменьшению поверхностного покрытия θ_{As} до величин, меньших θ_- (см. (4)). Оценки показывают, что при температурах, превышающих T_e более чем на 40 К, и θ_{As} , приближающемся к θ_- , адсорбционный слой практически полностью оказывается заполненным атомами галлия. Это позволяет связать условие $\theta_{\text{As}} \cong \theta_-$ с границей появления на поверхности жидкой фазы. На рис. 2 показано сравнение кривых, рассчитанных из условия $\theta_{\text{As}} \cong \theta_-$, с экспериментальными точками, соответствующими переходу к Ga -стабилизированной (4×2) поверхности, появление которой сопровождается образованием капель жидкого галлия [9]. Из рис. 2 также видно, что минимальная температура эпитаксии при $F_{\text{Ga}} = 0.64$ МС/с составляет $T_e \approx 370^\circ \text{C}$.

В термодинамическом подходе [10,12,13], часто применяемом для описания процесса роста содениений A^3B^5 , потоки десорбированных

с поверхности компонент (F_{Ga}^d , $F_{\text{As}_2}^d$) предполагаются связанными между собой соотношением, аналогичным (6). Чтобы оценить границы применимости термодинамических расчетов, мы ввели параметр η :

$$\eta = \frac{F_{\text{Ga}}^d (F_{\text{As}_2}^d)^{1/2}}{K_{\text{GaAs}}}. \quad (9)$$

Величины η , близкие к единице, соответствуют применимости термодинамического подхода, однако, как видно из рис. 3, за исключением случая свободного испарения, это условие выполняется только в ограниченной области относительно высоких температур.

Предложенная в данной работе кинетическая модель может быть обобщена на случай других полупроводников A^3B^5 , включая также многокомпонентные соединения.

Данная работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант № 16300).

Список литературы

- [1] *Karpov S.Yu., Maiorov M.A.* // Surf. Sci. 1995. V. 344. P. 11.
- [2] *Foxon C.T., Joyce B.A.* // Surf. Sci. 1975. V. 50. P. 434.
- [3] *Brennan T.M., Tsao J.Y., Hammons B.E.* // J. Vac. Sci. Technol. 1992. A 10. P. 33.
- [4] *Arthur J.R.* // Surf. Sci. 1974. V. 43. P. 449.
- [5] *Tsao J.Y., Brennan T.M., Klem J.F., Hammons B.E.* // J. Vac. Sci. Technol. 1989. A 7. P. 2138.
- [6] *McCaulley J.A., Donnelly V.M.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 4330.
- [7] *Таблицы физических величин: Справочник* / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
- [8] *Newstead S.M., Kubiak R.A.A., Parker E.H.C.* // J. Cryst. Growth 1987. V. 81. P. 1.
- [9] *Arthur J.R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. P. 2257.
- [10] *Seki H., Koukitu A.* // J. Cryst. Growth. 1986. V. 78. P. 342.
- [11] *SpringThorpe A.J., Mandeville P.* // J. Vac. Sci. Technol. 1988. B 6(2). P. 754.
- [12] *Heckingbottom* // Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures / Eds. L. L. Chang and K. Ploog. Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1985. Пер. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга и К. Плога. М.: Мир, 1989.
- [13] *Shen J.Y., Chatillon C.* // J. Crystal Growth. 1990. V. 106. P. 553.