

Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов $A^{III}P_xAs_{1-x}$: механизм формирования состава в подрешетке элементов V группы

© Е.А. Емельянов[¶], М.А. Путьято, Б.Р. Семягин, Д.Ф. Феклин, В.В. Преображенский

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

(Получена 23 мая 2014 г. Принята к печати 16 июня 2014 г.)

Экспериментально исследовано влияние температуры подложки, плотности потоков молекул As_2 , P_2 и скорости роста на состав слоев твердых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ при молекулярно-лучевой эпитаксии. Проведен анализ экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне условий роста. Результаты анализа представлены в виде кинетической модели, описывающей процесс формирования состава в подрешетке элементов V группы твердого раствора $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ при молекулярно-лучевой эпитаксии. Модель может быть использована для выбора условий роста слоев твердых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ (001) с заданным составом.

1. Введение

Твердые растворы $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ обладают уникальным сочетанием электрофизических, оптических и технологических свойств. Изменяя состав твердого раствора $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}$, можно независимо управлять шириной запрещенной зоны и параметром решетки этого материала, что позволяет создавать оптоэлектронные структуры для различных применений. Например, в согласованной по параметру решетки системе $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}/GaAs$ ширину запрещенной зоны четверного раствора можно менять от 1.42 до 1.9 эВ, а в случае $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}/InP$ — от 0.7 до 1.35 эВ. Почти во всем диапазоне составов соединения $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}$ является прямозонным полупроводником, что позволяет использовать его при создании структур для оптоэлектронных приборов. Следует отметить, что слои фосфорсодержащих твердых растворов стойки к окислению на воздухе и обладают более высокой селективностью травления по отношению к слоям, не содержащим фосфор.

Высококачественные гетероструктуры на основе слоев твердых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ могут быть получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Состав анионной подрешетки твердого раствора зависит от коэффициентов встраивания молекул мышьяка (S_{As_2}) и фосфора (S_{P_2}), которые существенно отличаются друг от друга и зависят от ростовых условий. Под коэффициентом встраивания понимается отношение числа встроившихся в кристалл атомов к их числу, поступившему с соответствующим молекулярным потоком за единицу времени на единицу поверхности. Среди основных условий роста следует выделить температуру подложки, величину и соотношение молекулярных потоков элементов III и V групп, состав и состояние поверхности роста, молекулярную форму элементов V группы в потоке, кристаллографическую ориентацию поверхности подложки. Поэтому выращивание твердых растворов

$(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с заданной долей фосфора методом МЛЭ является сложной технологической и научной задачей.

В литературе, посвященной этой проблеме, имеется достаточно обширный экспериментальный материал. Сравнительный анализ результатов исследований, полученных разными авторами, затруднен из-за отсутствия единых подходов как к измерению плотности молекулярных потоков элементов V группы и температуры подложки (T_S), так и к представлению результатов этих измерений. Кроме того, в литературе существуют противоречивые данные о характере влияния T_S на состав твердого раствора GaP_xAs_{1-x} при МЛЭ. В работе [1] показано, что с ростом T_S доля фосфора в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} снижается. По данным других работ, температура подложки либо не влияет на состав твердого раствора [2], либо доля фосфора увеличивается с ростом T_S [3,4]. В силу перечисленных причин составить непротиворечивую картину влияния условий роста на состав твердых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ при МЛЭ, основываясь только на литературных источниках, не представляется возможным. Следует отметить, что предложенные в работах [5–7] методы контроля *in situ* доли фосфора (мышьяка) имеют существенные ограничения по условиям роста. Поэтому задачу получения слоев $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с заданной долей фосфора во многих случаях приходится решать опытным путем. Для этого выращиваются экспериментальные образцы, определяется состав полученных пленок, а затем корректируется отношение потоков. Такой путь очевиден и вполне надежен, но он требует больших затрат времени и материалов. Поэтому задача описания процесса формирования состава твердого раствора $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ в подрешетке V группы при МЛЭ сохраняет свою актуальность, а ее решение представляет практический и теоретический интерес.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния условий роста на состав слоев AlP_xAs_{1-x} (001), GaP_xAs_{1-x} (001) и InP_xAs_{1-x} (001), проведенного в широком диапазоне условий эпитаксии в рамках единого методоло-

[¶] E-mail: e2a@isp.nsc.ru

гического подхода к измерению температуры роста и плотности молекулярных потоков. На основании анализа полученных данных предложена численная модель процесса формирования состава твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ (001) при МЛЭ. Модель адекватно описывает поведение состава твердого раствора как функции условий роста: T_S , плотности потоков молекул мышьяка As_2 (J_{As_2}), фосфора P_2 (J_{P_2}) и атомов галлия (J_{Ga}). С использованием модели проанализированы данные по влиянию условий роста на состав твердого раствора $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ (001), приведенные в литературе.

2. Эксперимент

Работа выполнена на модернизированной установке МЛЭ „Штат“. Образцы со слоями твердого раствора выращивались на подложках GaAs (001). Для получения потоков молекул As_2 и P_2 использовались вентильные источники с зоной крекинга. Температура подложки (T_S) определялась с помощью термопары нагревателя подложки, а плотности потоков веществ (J) с помощью ионизационного вакуумметра [8]. Термопара нагревателя подложки калибровалась по температурам переходов между поверхностными структурами на GaAs (001) [9]. Точность определения температуры с помощью данной методики составляет $\pm 5^\circ\text{C}$. Измерения плотности молекулярных потоков мышьяка и фосфора с помощью ионизационного вакуумметра позволяют определять их величину с точностью $\pm 6\%$.

Наиболее подробно изучено влияние условий роста на состав твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ (001). Получены данные в диапазонах: $T_S = 400\text{--}600^\circ\text{C}$, скорости роста $V_g = 0.25\text{--}2.5$ мкм/ч, отношения $2(J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}}) = 0.5\text{--}10$, отношения $2(J_{\text{P}_2}/J_{\text{Ga}}) = 1\text{--}16$. При данных условиях эпитаксии коэффициент встраивания галлия равен единице, поэтому V_g однозначно определялась величиной J_{Ga} .

Состав выращенных пленок определялся из анализа рентгеновских кривых качания [10]. Точность определения состава твердого раствора с помощью данной методики составляет $\pm 0.05\%$. Основные результаты проведенных исследований изложены в [11–13].

Согласно определению коэффициентов встраивания мышьяка и фосфора, данному выше, доля фосфора x в твердом растворе $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ связана с плотностью потоков молекул элементов V группы соотношением

$$x = \frac{J_{\text{P}_2}S_{\text{P}_2}}{J_{\text{P}_2}S_{\text{P}_2} + J_{\text{As}_2}S_{\text{As}_2}}, \quad (1)$$

или

$$x = \frac{1}{1 + (J_{\text{As}_2}/J_{\text{P}_2})(S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2})}. \quad (2)$$

Зависимость доли x от условий роста определяется отношением $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$. В этой связи представляет интерес изучение поведения этого отношения как функции J_{As_2} , J_{P_2} , J_{Ga} и T_S .

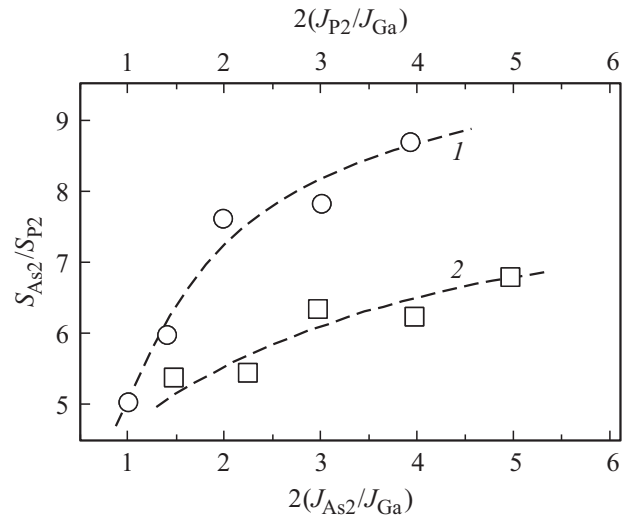


Рис. 1. Зависимости $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ от $2(J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}})$ при $2(J_{\text{P}_2}/J_{\text{Ga}}) = 2.5$ (1) и от $2(J_{\text{P}_2}/J_{\text{Ga}})$ при $2(J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}}) = 1.37$ (2). $J_{\text{Ga}} = 6.26 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $T_S = 500^\circ\text{C}$.

В методе МЛЭ соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ при описании условий роста наряду с T_S в качестве основного ростового параметра принято использовать отношение плотностей потоков элементов V и III групп ($J_{\text{V}}/J_{\text{III}}$). Отношением $J_{\text{V}}/J_{\text{III}}$ и T_S однозначно определяется состояние поверхности роста соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [14,15]. От состояния поверхности зависит эффективность встраивания атомов элементов V группы, а следовательно, и состав анионной подрешетки твердого раствора. Экспериментальные результаты в данной работе представлены в виде зависимостей $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ от $J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}}$, $J_{\text{P}_2}/J_{\text{Ga}}$ и T_S .

Величины отношений $J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}}$, $J_{\text{P}_2}/J_{\text{Ga}}$ можно менять как за счет изменения величин J_{As_2} , J_{P_2} так и за счет J_{Ga} . Анализ полученных экспериментальных данных показал, что во всем исследованном диапазоне условий роста твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ (001) при фиксированных значениях T_S и J_{Ga} значение $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ монотонно растет как с увеличением отношения $J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}}$, так и с увеличением отношения $J_{\text{P}_2}/J_{\text{Ga}}$ (см. рис. 1). Штриховые линии проведены для облегчения восприятия рисунка. Значения отношения $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ рассчитывались с помощью выражения (2) по известным из эксперимента значениям J_{P_2} , J_{As_2} и x .

Было проведено экспериментальное исследование влияния J_{Ga} на состав твердого раствора при фиксированных значениях T_S , J_{As_2} и J_{P_2} . Можно было бы ожидать, что со снижением J_{Ga} будет увеличиваться и отношение $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$, так как при этом растут значения $2(J_{\text{P}_2}/J_{\text{Ga}})$ и $2(J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}})$ (см. рис. 1). Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что зависимость отношения $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ от плотности потока атомов Ga носит немонотонный характер (см. данные 1 на рис. 2). Точками 2 на рис. 2 показаны значения $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$, вычисленные с использованием модели по известным из

эксперимента значениям T_S , J_{As_2} , J_{P_2} и J_{Ga} (модель будет рассмотрена далее). Как видно из рисунка, существует область значений J_{Ga} , в которой отношение S_{As_2}/S_{P_2} уменьшается со снижением скорости роста, т.е. с ростом параметров $2(J_{P_2}/J_{Ga})$ и $2(J_{As_2}/J_{Ga})$. Такое поведение отношения коэффициентов встраивания не предсказывается на основе зависимостей S_{As_2}/S_{P_2} от отношения J_{As_2} и J_{P_2} к J_{Ga} , полученных при фиксированных значениях T_S и J_{Ga} (см. рис. 1). Зависимости на рис. 2 могут быть обусловлены тем, что величины V_g (которая однозначно задается величиной J_{Ga}) и J_{As_2}/J_{Ga} (J_{P_2}/J_{Ga}) выступают как самостоятельные факторы, влияющие на процесс формирования состава твердого раствора.

При анализе литературных данных по влиянию температуры роста на состав твердого раствора GaP_xAs_{1-x} возникает проблема согласования между собой результатов измерения T_S , приведенных в работах разных авторов. Во многих случаях решить эту задачу с желаемой степенью достоверности не удается. Поэтому мы провели эксперименты, направленные на уточнение характера влияния температуры роста на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твердого раствора GaP_xAs_{1-x} .

С этой целью была выращена серия образцов с одиночными слоями твердого раствора GaP_xAs_{1-x} толщиной 1 нм при $J_{Ga} = 6.26 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и разных значениях T_S из диапазона от 400 до 600°C.

Образцы были разбиты на три группы, отличающиеся средним значением отношения $2(J_{As_2}/J_{Ga})$. Отношение J_{As_2}/J_{P_2} внутри каждой группы менялось незначительно. На рис. 3 приведены полученные зависимости отношения S_{As_2}/S_{P_2} от T_S : точками показаны значения, найденные на основе экспериментальных данных, штриховые линии приведены для облегчения восприятия

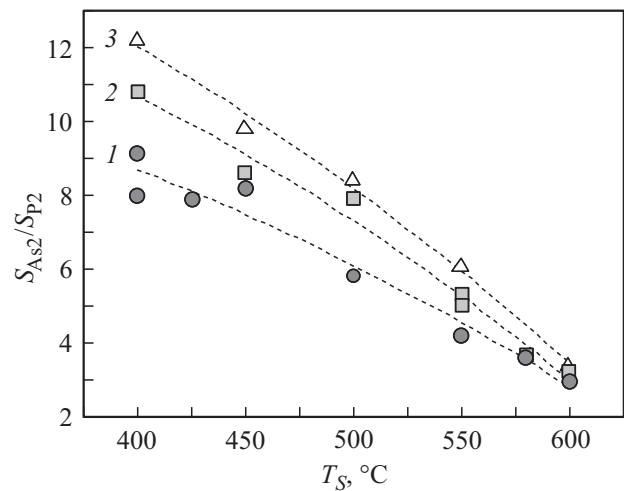


Рис. 3. Зависимости отношения S_{As_2}/S_{P_2} от T_S при МЛЭ твердого раствора GaP_xAs_{1-x} . $2(J_{As_2}/J_{Ga}) \sim 1.35$ (1), ~ 1.6 (2), ~ 2.2 (3).

рисунка. Из рассмотрения представленных зависимостей следует, что с повышением T_S относительная эффективность встраивания мышьяка падает. По мере снижения $2(J_{As_2}/J_{Ga})$ температурная зависимость S_{As_2}/S_{P_2} становится слабее. Полученные результаты качественно согласуются с данными работ [3,4]. С другой стороны, наши данные находятся в видимом противоречии с результатами работ [1,16]. В этих работах рост температуры подложки приводил к росту отношения коэффициентов встраивания мышьяка и фосфора S_{As_4}/S_{P_4} (при эпитаксии твердого раствора GaP_xAs_{1-x} из потоков молекул As_4 и P_4).

Приведенные выше экспериментальные данные о влиянии V_g на состав твердого раствора GaP_xAs_{1-x} (001) и имеющиеся в литературе противоречивые данные о влиянии T_S на встраивание мышьяка и фосфора не находят своего объяснения в рамках существующих кинетических моделей роста соединений $A^{III}B^V$ и их твердых растворов. Поэтому на основе анализа полученных экспериментальных данных нами была предложена модель механизма формирования подрешетки элементов V группы твердого раствора GaP_xAs_{1-x} (001). Далее изложены допущения и приближения, положенные в основу модели.

3. Модель процесса формирования состава твердого раствора $A^{III}P_xAs_{1-x}$ (001) при молекулярно-лучевой эпитаксии

Было принято, что, сталкиваясь с подложкой, молекулы As_2 и P_2 переходят в физически адсорбированное состояние, причем переход носит безактивационный характер. Находясь в этом состоянии, частицы мигрируют по поверхности, сохраняя свою молекулярную форму.

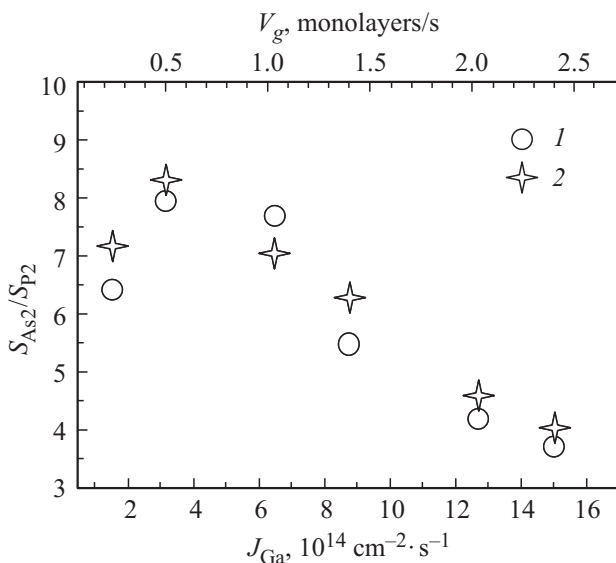


Рис. 2. Зависимости S_{As_2}/S_{P_2} от J_{Ga} и скорости роста V_g , соответствующей плотности потока J_{Ga} . 1 — эксперимент, 2 — модельный расчет. $T_S = 500^\circ\text{C}$.

Мгновенные концентрации физически адсорбированных молекул мышьяка (n_{pAs}) и фосфора (n_{pP}) в каждой точке поверхности одинаковы. Мигрируя по поверхности физически адсорбированные молекулы либо десорбируются, либо хемосорбируются, либо, попав в излом ступени, встраиваются в кристалл.

Десорбция из состояния физической адсорбции является активационным процессом с константами скорости десорбции k_{pAs} и k_{pP} для молекул As_2 и P_2 соответственно. Скорости процессов десорбции молекул мышьяка (J_{dpAs}) и фосфора (J_{dpP}) в единицах плотности потока описываются выражениями

$$J_{dpAs} = k_{pAs}n_{pAs},$$

$$J_{dpP} = k_{pP}n_{pP}. \quad (3)$$

Размерность концентрации молекул есть $[см^2]$, а k_{pAs} и k_{pP} — $[с^{-1}]$. Здесь и далее константы хемосорбции имеют экспоненциальный вид:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT_S}\right), \quad (4)$$

где A — предэкспоненциальный множитель с размерностью $[с^{-1}]$, E — энергия активации процесса $[кДж/моль]$, R — постоянная Больцмана.

Атомы галлия также образуют мобильный адсорбционный слой, из которого происходит их встраивание на краях террас. Десорбция атомов галлия в расчет не принималась.

Известно, что при МЛЭ соединений $A^{III}B^V$ поверхность террас реконструирована. Структура поверхности образована упорядоченно расположенными рядами хемосорбированных димеров атомов V группы. Каждой структуре соответствует своя степень покрытия поверхности димерами θ_S . В описываемой модели упорядоченный характер распределения хемосорбированных молекул фосфора и мышьяка в явном виде не учитывался. Было принято, что химически связанные с галлиевым подслоем димеры мышьяка и фосфора образуют слой с $\theta_S \leq 1$.

Хемосорбция носит активационный мономолекулярный бездиссоциативный характер [17] и разрешена только на вакансиях (открытых атомах галлия) с усредненной по поверхности концентрацией n_V^* . Скорости хемосорбции молекул мышьяка (J_{caAs}) и фосфора (J_{caP}) описываются выражениями

$$J_{caAs} = k_{caAs} \frac{n_V^*}{n_0} n_{pAs},$$

$$J_{caP} = k_{caP} \frac{n_V^*}{n_0} n_{pP}, \quad (5)$$

где k_{caAs} и k_{caP} — константы скоростей хемосорбции, n_0 — поверхностная концентрация хемосорбированных димеров элементов V группы при степени покрытия $\theta_S = 1$.

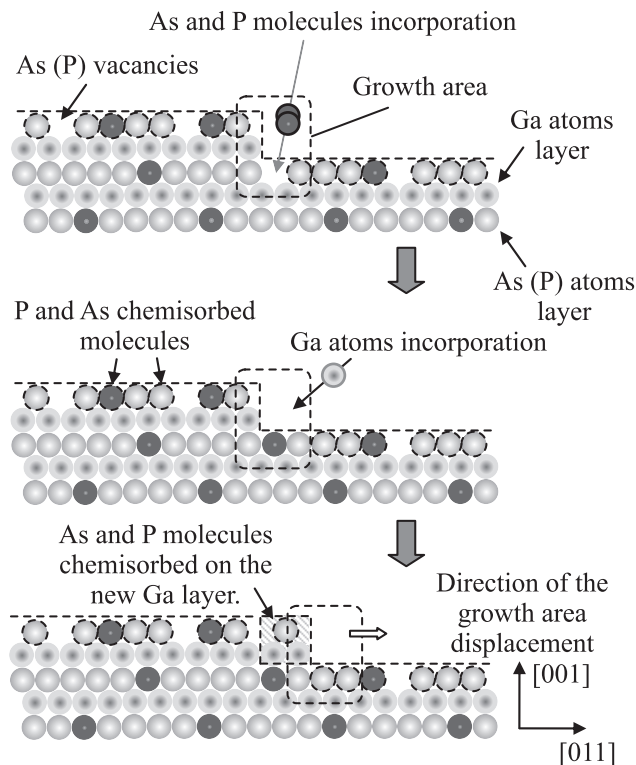


Рис. 4. Схема процессов, протекающих в области роста (процессы хемосорбции и десорбции из химически связанного состояния на поверхности террас на схеме не обозначены). Штриховкой выделен вновь сформировавшийся участок террасы.

Хемосорбированные молекулы элементов V группы десорбируются в виде двухатомных молекул [17,18]. Десорбция из хемосорбированного состояния является активационным процессом. На месте десорбированного димера образуется вакансия, состоящая из химически связанных с кристаллом атомов галлия. Диффузионными процессами в химически связанном состоянии мы пренебрегли. Скорости десорбции димеров мышьяка (J_{cdAs}) и фосфора (J_{cdP}) из хемосорбированного состояния описываются выражениями

$$J_{cdAs} = k_{cdAs}n_{cAs}^*,$$

$$J_{cdP} = k_{cdP}n_{cP}^*, \quad (6)$$

где n_{cAs}^* и n_{cP}^* — усредненные по поверхности концентрации хемосорбированных молекул мышьяка и фосфора, а k_{cdAs} и k_{cdP} — соответствующие константы скорости десорбции из хемосорбированного состояния.

Рост эпитаксиальной пленки рассматривался нами как двумерно-слоевой процесс, при котором атомы Ga, молекулы фосфора и мышьяка захватываются ступенями из адсорбционных слоев [19,20], т.е. рост пленки идет путем достраивания террас.

В рамках данного приближения в каждой точке поверхности происходит циклическое изменение ее состояния. С периодичностью, равной времени роста одного монослоя, через точку наблюдения будут проходить ступени и террасы, ограниченные ими. На рис. 4 схематически изображен процесс эпитаксии твердого раствора GaP_xAs_{1-x} . Области роста локализованы вдоль ступеней и имеют небольшую протяженность в направлении роста. В силу особенностей строения ступени процессы хемосорбции вблизи ее основания протекают значительно эффективнее по сравнению с остальной поверхностью террасы. И в случае атомов Ga, и в случае молекул элементов V группы хемосорбция носит активационный характер с пренебрежимо малым энергетическим порогом. Иными словами, вероятность заполнения вакансий в основании ступеней практически равна 1.

В области роста заполняются вакансии элементов V группы (см. рис. 4). Затем на заполненном анионном слое занимают свои места атомы галлия, которые создают вакансии для хемосорбции молекул мышьяка и фосфора. В результате формируется участок анионного слоя верхней террасы с концентрациями димеров мышьяка n_{csAs} и фосфора n_{csP} , т.е. происходит достраивание террасы и смещение области роста в направлении, указанном на рис. 4 стрелкой. В рамках рассматриваемых приближений состав твердого раствора в подрешетке элементов V группы окончательно складывается при заполнении анионного подслоя нижней террасы и его застройке атомами галлия.

Области роста обогащены атомами галлия, т.е. концентрация вакансий велика. В этой связи конкуренцией между мышьяком и фосфором при заполнении мест хемосорбции на галлиевом слое на начальном этапе можно пренебречь. В ходе заполнения вакансий между молекулами мышьяка и фосфора будет нарастать конкуренция за места хемосорбции. При этом концентрации химически связанных димеров мышьяка и фосфора, сложившиеся в области роста (n_{csAs} и n_{csP}), будут меняться по мере ее удаления. Это обусловлено тем, что на поверхности террас идут адсорбционно-десорбционные процессы. Десорбция димеров мышьяка и фосфора ведет к образованию вакансий (мест хемосорбции), которые занимают как молекулами As_2 , так и молекулами P_2 из физически адсорбированного слоя. В силу меньшей энергии связи As–Ga по сравнению со связью P–Ga $k_{caAs} > k_{caP}$, т.е. эффективность обеднения поверхности мышьяком при прочих равных условиях выше по сравнению с фосфором. С другой стороны, скорость занятия вакансий молекулами As_2 и P_2 определяется концентрациями n_{pAs} , n_{pP} и константами скоростей хемосорбции, причем $k_{caAs} \neq k_{caP}$. Перечисленные обстоятельства создают условия для изменения сложившихся в области роста значений концентраций димеров мышьяка и фосфора до некоторых значений n_{cAs} и n_{cP} соответственно.

Время, в течение которого происходит изменение концентраций хемосорбированных молекул мышьяка и фосфора в фиксированной точке поверхности, определяется временем роста одного монослоя (τ). Если τ достаточно велико, то к приходу очередного фронта роста успеют установиться стационарные значения концентраций димеров As и P. Если значение V_g достаточно велико, а T_S относительно невысока, то за время τ стационарные концентрации химически связанных димеров мышьяка и фосфора установиться не успеют. В таком случае доли хемосорбированных димеров мышьяка и фосфора в каждой точке поверхности будут циклически меняться со временем. При этом разница в составе хемосорбированного слоя димеров элементов V группы в начале и конце каждой террасы будет тем больше, чем ниже V_g и чем выше T_S .

Таким образом, в рамках принятых предположений и допущений процесс формирования состава твердого раствора в данной точке поверхности можно условно разбить на следующие этапы.

1) Образование в области роста нового участка террасы, при этом в области роста происходит заполнение вакансий элементов V группы в основании ступеней. Образование на заполненном анионном слое атомов галлия, именно в этот момент происходит фиксация состава в подрешетке V группы. Формирование на слое атомов галлия слоя димеров As и P.

2) Изменение соотношения концентраций хемосорбированных димеров As и P на вновь сформированном участке террасы от момента его формирования и до момента прихода следующей области роста.

Ранее было принято, что при попадании в основание ступени молекулы мышьяка занимают вакансии с вероятностью, равной 1. Скорости этого процесса для мышьяка (J_{iAs}) и фосфора (J_{iP}) можно представить как

$$\begin{aligned} J_{iAs} &= k_{iAs} \frac{n_{iV}^*}{n_0} n_{pAs}, \\ J_{iP} &= k_{iP} \frac{n_{iV}^*}{n_0} n_{pP}, \end{aligned} \quad (7)$$

где n_{iV}^* — усредненная по поверхностные концентрация вакансий, попавших в основание ступени, а k_{iAs} , k_{iP} — константы хемосорбции на этих вакансиях.

Долю фосфора x_i (среди захваченных ступенью атомов V группы) с учетом (7) можно представить в следующем виде:

$$x_i = \frac{J_{iP}}{J_{iP} + J_{iAs}} = \frac{k_{iP} n_{pP}}{k_{iAs} n_{pAs} + k_{iP} n_{pP}}. \quad (8)$$

Сложившаяся доля фосфора x_c в хемосорбированном слое, который попадает в область роста, равна

$$x_c = \frac{n_{cP}}{n_{cP} + n_{cAs}}. \quad (9)$$

Таблица 1. Кинетические параметры модели

Параметр	Элемент	
	мышьяк	фосфор
Энергия активации десорбции молекул из физически адсорбированного состояния	43.34	27.12
Энергия активации десорбции димеров из хемосорбированного состояния	200.61	219.99
Энергия активации хемосорбции молекул из физически адсорбированного состояния на поверхности террасы	27.55	27.55
Энергия активации хемосорбции молекул из физически адсорбированного состояния в основании ступени	2.79	2.10

Примечание. Энергии активации приведены в кДж/моль.

Учитывая стехиометрию твердого раствора, также соотношения (8), (9), можно записать следующее выражение для доли фосфора в нем:

$$x = \frac{k_i n_{pP}}{k_{iAs} n_{pAs} + k_i n_{pP}} \frac{n_{iV}^*}{n_0} + \frac{n_{cP}}{n_0}. \quad (10)$$

Для проведения оценки доли фосфора в твердом растворе по формуле (10) необходимо знать значения концентраций n_{iV}^* , n_{cP} , n_{cAs} , n_{pP} и n_{pAs} . Аналитическое решение задачи по определению значений этих концентраций по известным значениям J_{Ga} , J_{As2} , J_{P2} , T_S сопряжено с большими трудностями. Это обусловлено как многопараметричностью задачи, так и тем, что точные значения кинетических констант процессов, протекающих на поверхности, неизвестны. Кроме того, на поверхности террас, заключенных между областями роста, значения концентраций хемосорбированных димеров мышьяка и фосфора меняются от нижней ступени к верхней, причем в каждой точке поверхности эти концентрации циклически меняются с периодичностью, равной времени роста одного монослоя τ . Поэтому для проверки адекватности высказанных предположений о механизме формирования состава твердого раствора задача была решена численными методами в рамках изложенных выше допущений.

Для уточнения и подгонки параметров модели были использованы собственные экспериментальные данные по 10 образцам твердого раствора GaP_xAs_{1-x} (001), выращенным в существенно различающихся по T_S и V_g условиях. В табл. 1 приводятся полученные значения кинетических параметров модели.

Проверка результатов подгонки проведена по 26 контрольным образцам, выращенным в условиях, отличающихся от условий роста образцов, по которым подгонялись параметры модели. Вычисленные на основании

измеренных при выращивании образцов величин J_{Ga} , J_{As2} , J_{P2} и T_S значения доли фосфора совпадают с экспериментальными в среднем с точностью $(+5) - (-4)\%$ (максимальное отклонение $+8, -7\%$).

4. Использование модели для анализа экспериментальных данных

В табл. 2 представлен массив экспериментальных данных, на основании которого была построена модель. В крайней правой колонке приведена разность (Δ , в процентах) между модельными оценками, рассчитанными по соответствующим значениям J_{Ga} , J_{As2} , J_{P2} , T_S , и измеренными значениями доли фосфора в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} (001). Табл. 2 показывает удовлетворительное согласие модельных оценок с экспериментальными данными. Видно, что при одном и том же значении J_{As2}/J_{P2} доля фосфора в твердом растворе может меняться более чем в 2 раза. Это наглядно свидетельствует об актуальности точного контроля параметров роста помимо отношения J_{As2}/J_{P2} и показывает причину трудностей, возникающих при сравнительном анализе экспериментальных данных из различных литературных источников.

На рис. 5 представлена модельная зависимость доли фосфора x в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} (001) от T_S , рассчитанная для $J_{Ga} = 6.26 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $J_{As2}/J_{Ga} = 1.6$ и $J_{As2}/J_{P2} = 0.44$. Из рисунка видно, что при $T_S > 620^\circ\text{C}$ наклон касательных к кривой становится отрицательным. Полученные нами данные качественно согласуются с данными работы [3], а модель допускает существование результатов, аналогичных данным работы [1].

Согласно модели, влияние температуры роста на состав твердого раствора GaP_xAs_{1-x} обусловлено зависимостью скоростей десорбции молекул мышьяка и фосфора от T_S . При низкой T_S преобладает десорбция из

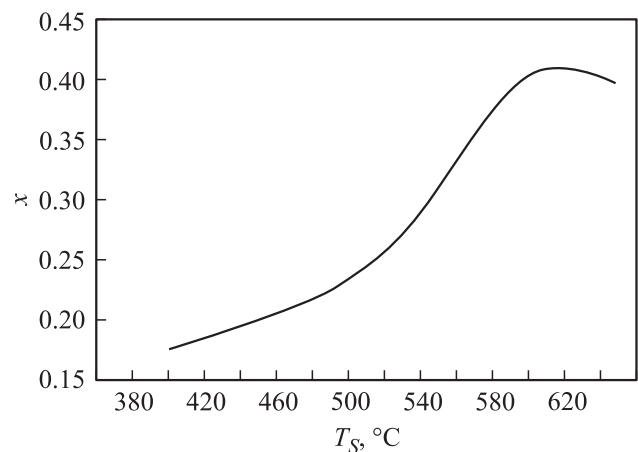


Рис. 5. Модельная зависимость доли фосфора x в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} от T_S . Параметры расчета: $J_{Ga} = 6.26 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $J_{As2}/J_{Ga} = 1.6$, $J_{As2}/J_{P2} = 0.44$.

Таблица 2. Экспериментальные данные, положенные в основу модели, и оценка доли фосфора x

J_{As2}/J_{P2}	$2J_{As2},$ $10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$2J_{P2},$ $10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	J_{Ga} $10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$T_S,$ $^{\circ}\text{C}$	x (эксперимент)	x (модельный расчет)	$\Delta,$ %
0.19	7.18	3.85	6.26	400	0.35	0.35	-0.29
0.26	6.94	2.68	6.51	500	0.38	0.37	-2.60
0.27	10.2	3.71	6.26	400	0.24	0.25	3.40
0.37	11.3	3.08	6.26	410	0.18	0.20	8.80
0.38	10.6	2.78	6.26	550	0.32	0.34	4.00
0.38	10.5	2.73	6.26	400	0.20	0.19	-1.50
0.39	10.6	2.74	6.26	500	0.25	0.26	2.40
0.40	6.22	1.56	6.26	500	0.33	0.31	-6.00
0.42	10.3	2.46	6.26	400	0.18	0.18	0.56
0.42	13.2	3.11	6.26	500	0.22	0.23	4.60
0.44	9.84	2.25	6.26	600	0.41	0.41	-0.73
0.46	9.97	2.18	6.26	500	0.22	0.23	8.80
0.46	10.9	2.36	6.26	450	0.18	0.19	6.70
0.47	12.4	2.65	6.26	500	0.22	0.22	-3.10
0.49	12.1	2.47	6.26	550	0.28	0.28	2.50
0.49	10.8	2.20	15.6	500	0.35	0.36	2.00
0.50	9.56	1.93	6.26	500	0.24	0.23	-7.00
0.52	9.72	1.87	3.16	500	0.20	0.19	-2.10
0.52	10.3	1.97	1.56	510	0.23	0.21	-7.00
0.54	10.0	1.85	8.76	500	0.25	0.24	-4.00
0.56	10.1	1.81	12.7	500	0.30	0.31	2.30
0.57	7.98	1.39	6.26	400	0.18	0.17	-6.20
0.58	8.21	1.42	6.26	500	0.23	0.22	-4.40
0.58	8.53	1.48	6.26	500	0.21	0.21	3.40
0.61	8.18	1.33	6.15	450	0.17	0.18	7.90
0.64	8.51	1.33	6.26	550	0.26	0.26	-1.50
0.65	8.57	1.32	6.26	580	0.30	0.31	4.00
0.71	11.0	1.54	6.63	600	0.33	0.31	-4.30
0.77	12.4	1.61	6.50	500	0.14	0.15	4.20
0.79	11.4	1.44	6.50	550	0.20	0.21	5.60
0.89	8.47	0.950	6.26	500	0.15	0.16	5.30
0.91	8.66	0.956	6.26	465	0.14	0.14	-5.50
0.92	9.36	1.02	6.26	425	0.12	0.11	-4.20

физически адсорбированного состояния. С этим связано относительно слабое влияние температуры роста на долю фосфора в твердом растворе в области $T_S < 500^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 5). По мере повышения T_S возрастает роль десорбции димеров мышьяка и фосфора из хемосорбированного состояния. При достаточно высокой температуре роста десорбция из хемосорбированного состояния будет вносить существенный вклад в процесс массопереноса при МЛЭ. Этим обусловлена сильная зависимость доли фосфора в $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ от температуры роста при $500 < T_S < 580^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 5). В области $T_S > 580^{\circ}\text{C}$ влияние температуры роста на долю фосфора в твердом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ ослабевает. Это, вероятно, обусловлено тем, что значения скоростей десорбции димеров мышьяка и фосфора из хемосорбированного состояния сближаются. При относительно высоких значениях T_S влияние температуры роста на состав твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ может стать слабым [3,4] и даже поменять знак [1].

Модель можно использовать также и для оценки состава твердых растворов $\text{AlP}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$. На рис. 6 представлены экспериментальные значения доли

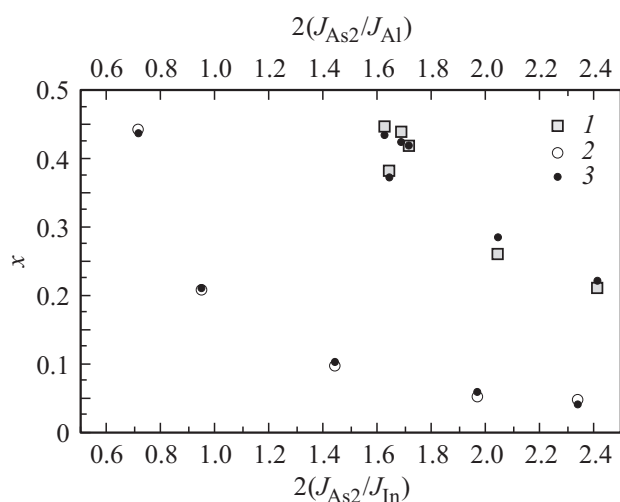


Рис. 6. Экспериментальные значения доли фосфора x в твердых растворах $\text{AlP}_x\text{As}_{1-x}$ в зависимости от $2(J_{As2}/J_{Al})$ (1) и $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ в зависимости от $2(J_{As2}/J_{In})$ (2). 3 — модельный расчет доли фосфора в соответствии с условиями выращивания образцов.

фосфора x в твердых растворах $\text{AlP}_x\text{As}_{1-x}$ (точки 1), $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ (точки 2) в зависимости от отношения $2(J_{\text{As}_2}/J_{\text{Al}})$, $2(J_{\text{As}_2}/J_{\text{In}})$ и соответствующие им результаты модельной оценки (точки 3). При выращивании слоев как $\text{AlP}_x\text{As}_{1-x}$, так и слоев $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ скорость роста составляла 1 монослой в секунду, а $T_S = 500$ и 350°C соответственно.

5. Заключение

На основе анализа экспериментальных данных по влиянию условий роста на состав твердых растворов $\text{AlP}_x\text{As}_{1-x}$ (001), $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ (001) и $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ (001) предложена кинетическая модель процесса формирования подрешетки элементов V группы в твердом растворе $\text{A}^{\text{III}}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ при МЛЭ.

В модели учтено, что рост кристалла сопровождается движением ступеней, ограничивающих террасы. Области роста локализованы вдоль движущихся краев террас. В области роста формируется новый участок террасы, на поверхности которого доли атомов мышьяка и фосфора определяются коэффициентами их встраивания в зоне роста. Между областями роста на поверхности террас идут процессы адсорбции и десорбции, которые приводят к изменению соотношения мышьяка и фосфора, сложившегося в зоне роста. Это обусловлено тем, что коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора в зоне роста и коэффициенты хемосорбции этих элементов на поверхности террас различаются.

Изменение состава в подрешетке элементов V группы на поверхности террасы начинается с момента формирования нового слоя в области роста и продолжается до момента прихода следующего фронта роста. Период времени, в течение которого данный участок поверхности находится вне зоны роста, зависит от скорости роста. Поэтому разница в составе хемосорбированного слоя атомов элементов V группы в начале и конце террасы тем больше, чем ниже скорость движения области роста и чем выше температура подложки.

Модель удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости доли фосфора в твердых растворах $\text{A}^{\text{III}}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ от температуры подложки, величины и соотношения молекулярных потоков и может быть использована для выбора условий роста слоев твердого раствора $\text{A}^{\text{III}}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ (001) с заданным составом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-31054).

Список литературы

- [1] Shun-ichi Gonda, Yuichi Matsushima. Jpn. J. Appl. Phys., **47** (9), 4198 (1976).
- [2] C.T. Foxon, B.A. Joyce, M.T. Norris. J. Cryst. Growth, **49**, 132 (1980).
- [3] Y. Tatsuoka, H. Kamimoto, Y. Kitano, T. Kitada, S. Shimomura, S. Hiyamizu. J. Vac. Sci. Technol. B, **17** (3), 1155 (1999).
- [4] B.W. Liang, C.W. Tu. J. Appl. Phys., **74** (1), 255 (1993).
- [5] H.Q. Hou, B.W. Liang, T.P. Chin, C.W. Tu. Appl. Phys. Lett., **59** (3), 292 (1991).
- [6] T.P. Chin, B.W. Liang, H.Q. Hou, M.C. Ho, C.E. Chang, C.W. Tu. Appl. Phys. Lett., **58** (3), 254 (1991).
- [7] H.Q. Hou, C.W. Tu. Appl. Phys. Lett., **60**, 1872 (1992).
- [8] В.В. Преображенский, М.А. Путьято, Б.Р. Семягин. ФТП, **36** (8), 897 (2002).
- [9] В.В. Преображенский, В.П. Мигаль, Д.И. Лубышев. Поверхность. Физика, химия, механика, № 9, 156 (1989).
- [10] Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография* (СПб., Наука, 2002).
- [11] М.А. Путьято, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, Д.Ф. Фёклин, А.П. Василенко. *Тез. докл. VI Росс. конф. по физике полупроводников* (СПб., 2003) с. 254.
- [12] М.А. Putyato, Yu.B. Bolkhovityanov, S.I. Chikichev, D.F. Feklin, A.M. Gilinsky, A.K. Gutakovskiy, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Revenko, B.R. Semyagin, K.D. Chtcherbatchev. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 417 (2003).
- [13] М.А. Putyato, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semyagin, Yu.B. Bolkhovityanov, A.M. Gilinsky, A.K. Gutakovskii, M.A. Revenko, O.P. Pchelyakov, D.F. Feklin. *J. Cryst. Growth*, **247** (1–2), 23 (2003).
- [14] S.M. Newstead, R.A. Kubiak, E.H. Parker. *J. Cryst. Growth*, **81**, 49 (1987).
- [15] V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, O.P. Pchelyakov, B.R. Semyagin. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 166 (1999).
- [16] Y. Matsushima, S. Gonda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15** (11), 2093 (1976).
- [17] C.G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (24), 4886 (1999).
- [18] J.Y. Tsao, T.M. Brennan, J.F. Klem, B.E. Hammons. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7** (3), 2138 (1989).
- [19] J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson, N. Norton. *Appl. Phys. A*, **31**, 1 (1983).
- [20] P.J. Dobson, N.G. Norton, J.H. Neave, B.A. Joyce. *Vacuum*, **33** (10–12), 593 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

MBE of the solid solutions $\text{A}^{\text{III}}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$: mechanism of the V group sublattice formation

E.A. Emelyanov, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, D.F. Feklin, V.V. Preobrazhenskii

A.V. Rzhzanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Experimentally investigated were the influence of substrate temperature, flux densities of As_2 , P_2 molecules and growth rate on the composition of $\text{A}^{\text{III}}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ solid solution layers at molecular beam epitaxy (MBE). Experimental data obtained in wide ranges of growth conditions have been analysed. The results are presented in the form of kinetic model describing the process of formation of the V group element into sublattice in the solid solution $\text{A}^{\text{III}}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ at MBE. The model can be used for choosing proper growth conditions to obtain layers of the solid solutions $\text{A}^{\text{III}}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ (001) with a predetermined composition.