

08.2

Лимитирующие факторы скорости роста при эпитаксии полупроводниковых соединений III–V

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 января 2023 г.

В окончательной редакции 21 февраля 2023 г.

Принято к публикации 21 февраля 2023 г.

Исследованы лимитирующие факторы скорости роста ступени при эпитаксии полупроводниковых соединений III–V. Модель, основанная на двух связанных диффузионных уравнениях для адатомов групп III и V, применима для исследования как планарных слоев, так и наноструктур различного типа (включая III–V нитевидные нанокристаллы). Получено выражение для скорости роста ступени и найден физический параметр, значение которого определяет лимитированные кинетикой элементов группы III или V режимы роста.

Ключевые слова: полупроводниковые соединения III–V, поверхностная диффузия адатомов, десорбция, скорость роста ступени.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.08.55137.19512

Хорошо известно [1–5], что скорость роста при эпитаксии планарных слоев и различных типов наноструктур полупроводниковых соединений III–V (для краткости III–V наноструктур) может быть лимитирована кинетикой элементов либо группы III, либо группы V. Различные лимитирующие факторы роста известны и в общем случае формирования кристаллических ступеней в многокомпонентных системах с химическими реакциями [6]. Обычным предположением при моделировании процессов роста является наличие поверхностной диффузии адатомов группы III в условиях, обогащенных по группе V [1,2]. Адаомы группы V при этом считаются присутствующими на поверхности в достаточном количестве, чтобы кристаллизоваться с адатомами группы III при их поступлении к границам растущей ступени. В силу высокой степени летучести As, P, N считается, что поверхностная концентрация адатомов группы V устанавливается за счет баланса процессов их поступления из газовой фазы и десорбции.

Для III–V нитевидных нанокристаллов (ННК) [7–16] обычно считается, что Au-каталитический вертикальный рост по механизму пар–жидкость–кристалл (ПЖК) [7,9,11,14] и рост по механизму селективной эпитаксии в отсутствие катализатора [8,13,14] контролируются кинетикой атомов группы III, и только автокаталитический ПЖК-рост с каплей Ga на вершине ННК контролируется процессами адсорбции-десорбции атомов группы V на поверхности капли [12,16]. Ясно, однако, что диффузионная длина адатомов группы V на поверхности не может быть нулевой (в противном случае эти адатомы вообще не могли бы десорбироваться в составе димеров As₂, P₂ или N₂). Недавно в работе [17] была рассмотрена диффузия адатомов P по боковой поверхности ННК GaP на расстоянии до 400 nm. Вполне возможно также, что

радиальный рост ННК [8,11,13,14] вне зависимости от типа катализатора или его отсутствия может контролироваться потоком элемента группы V. Целью настоящей работы является построение простой модели для скорости роста слоев III–V за счет поверхностной диффузии обоих элементов, а также установление условий, при которых рост действительно контролируется диффузией адатомов группы III.

Рассматриваемая геометрия эшелона ступеней с расстоянием между ними P на плоской поверхности или на боковой грани ННК изображена на рис. 1. Стационарные диффузионные уравнения для концентраций адатомов группы III n_3 и группы V n_5 запишем в обычном виде [18–20]:

$$D_3 \frac{d^2 n_3}{dx^2} + I_3 - \frac{n_3}{\tau_3} = 0,$$

$$D_5 \frac{d^2 n_5}{dx^2} + I_5 - \frac{n_5}{\tau_5} = 0. \quad (1)$$

Здесь I_k — атомарные потоки элементов $k = 3$ и 5 на поверхность, D_k — коэффициенты поверхностной диффузии, τ_k — характерные времена десорбции адатомов. В уравнении (1) для n_5 предполагается, что атомы группы V десорбируются одиночно, что возможно только при их соединении с другими атомами (например, водорода) при газофазной эпитаксии [5,10]. При молекулярно-пучковой эпитаксии элемент группы V всегда десорбируется в составе димеров (As₂, P₂ или N₂) [2,7,16]. В этом случае соответствующее диффузионное уравнение имеет вид

$$D_5 \frac{d^2 n_5}{dx^2} + I_5 - 2D_5 n_5^2 = 0. \quad (2)$$

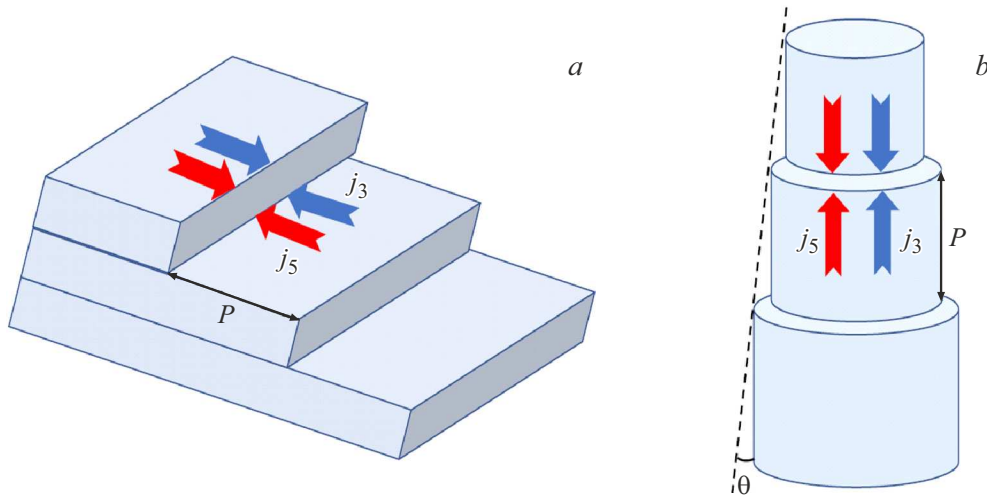


Рис. 1. Иллюстрация эпитаксиального роста соединений III–V за счет движения эшелона ступеней на планарной подложке (a) и на боковой поверхности вертикального ННК (b).

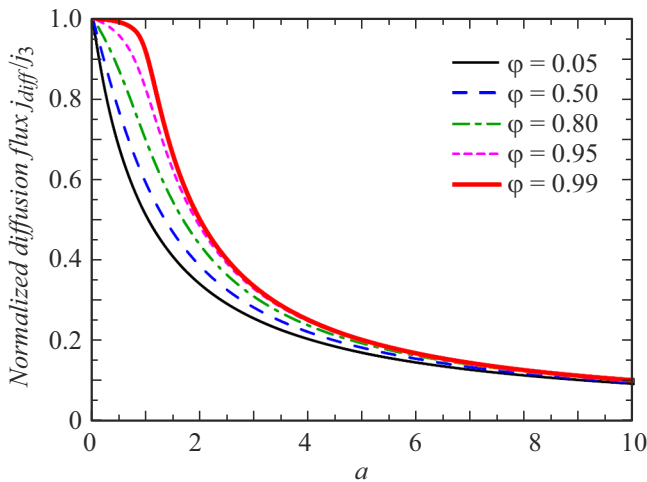


Рис. 2. Зависимости нормированного на j_3 диффузионного потока j_{diff} от параметра $a = j_3/j_5$ при различных пересыщениях φ , указанных на рисунке.

Считая пространственную неоднородность адатомов группы V малой, выражение (2) можно линеаризовать относительно средней концентрации $n_5^0 = \sqrt{I_5/2D_5}$:

$$D_5 \frac{d^2 n_5}{dx^2} + 2I_5 - \sqrt{8I_5 D_5} n_5 = 0. \quad (3)$$

Этому уравнению можно придать вид (1) при замене

$$I'_5 = 2I_5, \quad \tau'_5 = 1/\sqrt{8I_5 D_5}, \quad \lambda'_5 = [D_5/8I_5]^{1/4}, \quad (4)$$

поэтому в дальнейшем будем использовать симметричную относительно перестановки элементов $3 \leftrightarrow 5$ запись диффузионных уравнений в виде (1).

Из соображений симметрии диффузионные потоки должны обращаться в нуль при $x = P/2$, откуда следуют

первые два граничных условия для (1)

$$\left(\frac{dn_3}{dx}\right)_{x=P/2} = \left(\frac{dn_5}{dx}\right)_{x=P/2} = 0. \quad (5)$$

Стехиометрический состав соединения III–V требует равенства обоих диффузионных потоков на границе ступени

$$j_{diff} = 2D_3 \left(\frac{dn_3}{dx}\right)_{x=0} = 2D_5 \left(\frac{dn_5}{dx}\right)_{x=0}. \quad (6)$$

Диффузионный поток j_{diff} и определяет скорость роста ступени. Наконец, химический потенциал на пару III–V адатомов на границе ступени должен быть равен равносному химическому потенциалу пары III–V адатомов, находящихся в равновесии со ступенью:

$$n_3(x=0)n_5(x=0) = n_3^{eq}n_5^{eq}. \quad (7)$$

Решение задачи для диффузионного потока с данными граничными условиями имеет вид

$$j_{diff} = 2\lambda_3 \tanh\left(\frac{P}{2\lambda_3}\right) I_3 \varphi F, \quad (8)$$

$$F = \frac{1+a}{2a\varphi} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4a\varphi}{(1+a)^2}}\right),$$

где $\lambda_3 = \sqrt{D_3\tau_3}$ и $\lambda_5 = \sqrt{D_5\tau_5}$ — диффузионные длины адатомов групп III и V. Таким образом, величина скорости роста контролируется двумя параметрами: φ и a , которые определяются выражениями

$$\varphi = 1 - \frac{n_3^{eq}n_5^{eq}}{I_3\tau_3 I_5\tau_5}, \quad a = \frac{\lambda_3 \tanh(P/2\lambda_3) I_3}{\lambda_5 \tanh(P/2\lambda_5) I_5}. \quad (9)$$

Величина φ пропорциональна пересыщению системы адатомов с концентрациями $I_3\tau_3$ и $I_5\tau_5$ вдали от ступени по отношению к стехиометрическому кристаллу

III–V и является движущей силой ростового процесса. Параметр a определяет, какой из элементов контролирует рост. При $P \rightarrow \infty$ физический смысл $a = \lambda_3 I_3 / \lambda_5 I_5$ становится особенно очевидным: это отношение количества адатомов групп III и V, собираемых с расстояний, равных диффузионным длинам λ_3 и λ_5 соответственно. Функция $F \rightarrow 1$ при $a \rightarrow 0$, и скорость роста ступени определяется классическим выражением $j_{diff}(a \rightarrow 0) = 2\lambda_3 \tanh\left(\frac{P}{2\lambda_3}\right) I_3 \varphi$ [20] для элемента группы III. В этих условиях рост контролируется адатомами группы III, а элемент группы V оказывает влияние лишь на пересыщение φ за счет не зависящей от координаты концентрации адатомов группы V $I_5 \tau_5$ в знаменателе (9) [1,2,7–11]. Функция $F \rightarrow 1/a$ при $a \rightarrow \infty$, и скорость роста определяется тем же выражением $j_{diff}(a \rightarrow \infty) = 2\lambda_5 \tanh\left(\frac{P}{2\lambda_5}\right) I_5 \varphi$ [20], но только для элемента группы V. В этих условиях рост контролируется адатомами группы V.

Таким образом, параметр a определяется выражением $a = j_3 / j_5$, где $j_3 = j_{diff}(a \rightarrow 0)$ и $j_5 = j_{diff}(a \rightarrow \infty)$ — диффузионные потоки адатомов групп III и V соответственно. При этом первое выражение (8) принимает симметричный относительно перестановки элементов $3 \leftrightarrow 5$ вид

$$j_{diff} = \frac{j_3 + j_5}{2\varphi} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\varphi}{(1 + j_3/j_5)(1 + j_5/j_3)}} \right). \quad (10)$$

На рис. 2 показано, как изменяется отношение диффузионного потока в ступень j_{diff} к диффузионному потоку адатомов группы III j_3 при увеличении a . Очевидно, что скорость роста ступени контролируется элементом группы III при малых a и элементом группы V при больших a . Отметим также, что при десорбции атомов группы V в составе димеров симметрия решения теряется. Так, при $P \rightarrow \infty$ управляющие параметры ростового процесса имеют вид

$$\varphi = 1 - \frac{n_3^{eq} n_5^{eq}}{I_3 \tau_3 \sqrt{I_5 / 2D_5}}, \quad a = \frac{\lambda_3 I_3}{(2D_5)^{1/4} I_5^{3/4}}. \quad (11)$$

Полученные решения для диффузионного потока полезны при моделировании различных ростовых процессов, включая радиальный рост III–V ННК и, возможно, их вертикальный рост при наличии поверхностной диффузии адатомов группы V [17]. Данные результаты могут быть обобщены на рост тройных соединений III–V и моделирование их состава в зависимости от состава газовой среды.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет исследовательского гранта СПбГУ (ID 93020138).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.F. Kuech, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., **62**, 352 (2016). DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.019
- [2] J.R. Arthur, Surf. Sci., **500**, 189 (2002). DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01525-4
- [3] P. Kratzer, E. Penev, M. Scheffler, Appl. Phys. A, **75**, 79 (2002). DOI: 10.1007/s003390101057
- [4] Y. Kangawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Shiraishi, T. Nakayama, Materials, **6**, 3309 (2013). DOI: 10.3390/ma6083309
- [5] S.Yu. Karpov, J. Cryst. Growth, **248**, 1 (2003). DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01838-9
- [6] A.V. Redkov, S.A. Kukushkin, Cryst. Growth Des., **20**, 2590 (2020). DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01721
- [7] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov, Phys. Rev. B, **71**, 205325 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.205325
- [8] S. Hertenberger, D. Rudolph, M. Bichler, J.J. Finley, G. Abstreiter, G.J. Koblmüller, Appl. Phys., **108**, 114316 (2010). DOI: 10.1063/1.3525610
- [9] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов, ФТП, **39** (5), 587 (2005). [G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, I.P. Soshnikov, Y.B. Samsonenko, A.A. Tonkikh, V.M. Ustinov, Semiconductors, **39**, 557 (2005). DOI: 10.1134/1.1923565]
- [10] L.E. Froberg, W. Seifert, J. Johansson, Phys. Rev. B, **76**, 153401 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.76.153401
- [11] M.C. Plante, R.R. LaPierre, J. Appl. Phys., **105**, 114304 (2009). DOI: 10.1063/1.3131676
- [12] F. Oehler, A. Cattoni, A. Scaccabarozzi, J. Patriarche, F. Glas, J.C. Harmand, Nano Lett., **18**, 701 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03695
- [13] V.G. Dubrovskii, ACS Omega, **4**, 8400 (2019). DOI: 10.1021/acsomega.9b00525
- [14] V.G. Dubrovskii, Nanomaterials, **12**, 253 (2022). DOI: 10.3390/nano12020253
- [15] M.R. Ramdani, J.C. Harmand, F. Glas, G. Patriarche, L. Travers, Cryst. Growth Des., **13**, 91 (2013). DOI: 10.1021/cg301167g
- [16] F. Glas, M.R. Ramdani, G. Patriarche, J.C. Harmand, Phys. Rev. B, **88**, 195304 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.195304
- [17] A. Pishchagin, F. Glas, G. Patriarche, A. Cattoni, J.C. Harmand, F. Oehler, Cryst. Growth Des., **21**, 4647 (2021). DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00504
- [18] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, Prog. Surf. Sci., **51**, 1 (1996). DOI: 10.1016/0079-6816(96)82931-5
- [19] V.G. Dubrovskii, Yu.Yu. Hervieu, J. Cryst. Growth, **401**, 431 (2014). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.015
- [20] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, Phil. Trans. R. Soc. London, **243**, 299 (1951). DOI: 10.1098/rsta.1951.0006