

11;12
©1994

ТЕРМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ GaAs(100) В ВАКУУМЕ

А.Н.Алексеев, С.Ю.Карпов

Одной из проблем молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) является в настоящее время заращивание поверхности полупроводника после извлечения ее из высоковакуумной камеры и проведение на ней ряда технологических операций. Как правило, при росте на такой поверхности образуется дефектный слой, резко ухудшающий свойства выращенного материала. В последнее время появились сообщения об успешном заращивании поверхности GaAs(100) после предварительного ее термического травления в условиях высокого вакуума [1].

В данной работе приведены результаты расчета режимов термического травления GaAs(100) в вакууме во внешнем потоке As_4 . Обсуждаются ограничения, связанные с возможностью образования на поверхности жидкой фазы. Появление капель жидкости приводит к эрозии поверхности полупроводника [2,3], что делает невозможным дальнейший рост.

Расчеты проводились в рамках термодинамического подхода, предложенного в работах [4,5], и широко используемого для анализа особенностей процесса роста в МПЭ (см., например, [6]). Недавно этот подход был применен для изучения процесса конгруэнтного испарения полупроводников A^3B^5 [7]. В отличие от работ [5,6] авторы [7] основывались в своем анализе на точном балансе числа частиц, проходящих и уходящих с поверхности, а не на приближенном уравнении, связывающем парциальные давления компонент и отражающем стехиометрическое вхождение атомов III и V групп в кристалл.

Рассмотрим поверхность GaAs(100), находящуюся во внешнем потоке тетрамеров мышьяка (F_{As_4}) при температуре T . Пусть обмен между атомами, находящимися на поверхности и встроенными в кристалл, происходит достаточно быстро, так что возникающее в процессе испарения обеднение поверхностной фазы сразу снимается за счет перехода в нее атомов из изломов ступеней. В этом случае поверхностная концентрация атомов будет близка к равновесной и между динамическими давлениями десорбированных потоков P_{Ga} , P_{As_2} и P_{As_4} установится такое же соотношение,

как и в случае двухфазного равновесия "пар-кристалл":

$$P_{\text{Ga}} \cdot P_{\text{As}_2}^{1/2} = K_{\text{GaAs}}(T); \quad (1a)$$

$$P_{\text{As}_2}^2 = K_{\text{As}}(T) \cdot P_{\text{As}_4}, \quad (16)$$

где K_{GaAs} и K_{As} — соответственно константы равновесия реакций образования GaAs из компонент газовой фазы и ассоциации димеров мышьяка в тетрамеры.

Запишем уравнения баланса числа частиц, учитывающие поступление атомов на поверхность, их десорбцию и встраивание в твердую фазу:

$$-F_{\text{Ga}}^* = -s \cdot V; \quad (2a)$$

$$4\alpha_{\text{As}_4} \cdot F_{\text{As}_4} - 2F_{\text{As}_2}^* - 4F_{\text{As}_4}^* = -s \cdot V, \quad (26)$$

где s — поверхностная плотность узлов кристаллической решетки GaAs(100), V — скорость испарения, измеряемая в МС/с, α_{As_4} — коэффициент конденсации тетрамеров мышьяка на поверхности GaAs. Потоки десорбированных с поверхности атомов F_{Ga}^* , $F_{\text{As}_2}^*$ и $F_{\text{As}_4}^*$ связаны с соответствующими парциальными динамическими давлениями соотношениями

$$P_{\text{Ga}}^* = \gamma \cdot \alpha_{\text{Ga}}^* \cdot P_{\text{Ga}} / (M_{\text{Ga}} T)^{1/2}; \quad (3a)$$

$$F_{\text{As}_2}^* = \gamma \cdot \alpha_{\text{As}_2}^* \cdot P_{\text{As}_2} / (2M_{\text{As}} T)^{1/2}; \quad (36)$$

$$F_{\text{As}_4}^* = \gamma \cdot \alpha_{\text{As}_4}^* \cdot P_{\text{As}_4} / 2(M_{\text{As}} T)^{1/2}, \quad (3в)$$

где пересчетный коэффициент $\gamma = 3.512 \cdot 10^{22}$, если давление измеряется в Тор, а температура — в градусах Кельвина; α_i^* — коэффициент прилипания i -го компонента в условиях термодинамического равновесия, M_ν — молекулярная масса ν -го элемента, измеряемая в а. е. м.

Решая систему уравнений (1)–(3), можно получить зависимости десорбированных потоков и скорости испарения от величины внешнего потока F_{As_4} при заданной температуре T .

В области высоких температур возможность термического травления GaAs ограничена процессом образования жидкой фазы, приводящей к эрозии поверхности полупроводника. Условием образования жидкой фазы является превышение давлением десорбированного галлия величины давления насыщенных паров галлия P_{Ga}^0 над жидкой фазой (из-за малости растворимости As в жидком Ga эта величина практически совпадает с давлением паров над чистым

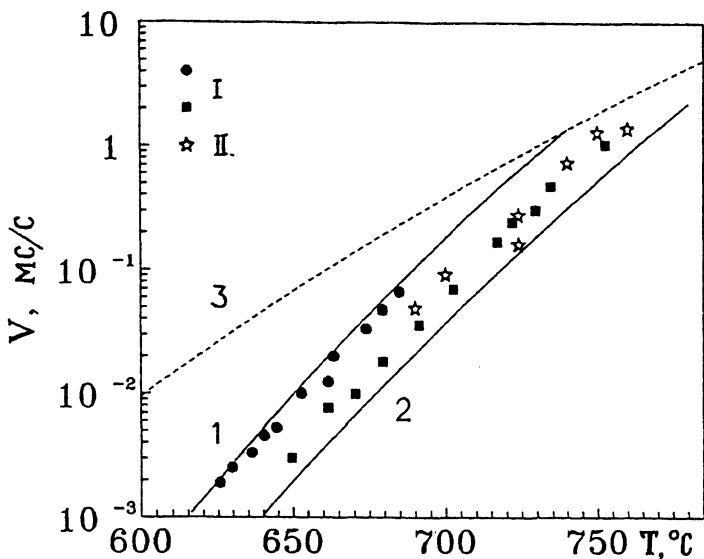


Рис. 1. Зависимость скорости термического травления GaAs от температуры при заданных значениях внешнего потока мышьяка F_{As_4} :

1 — 2, 2 — 50 MC/c; 3 — граница области образования жидкой фазы. I — данные [10]; II — [11].

жидким галлием). Границу неустойчивости поверхности относительно появления жидкости (критические значения V и F_{As_4}) можно рассчитать, полагая в (3а) $P_{Ga} = P_{Ga}^0$.

На рис. 1 представлены результаты расчета скорости термического травления арсенида галлия в зависимости от температуры при двух заданных значениях внешнего потока мышьяка (выбранные значения определяют интервал изменения F_{As_4} , в котором выполнено большинство экспериментов по росту GaAs методом МПЭ). В расчетах использовались значения $s = 6.210 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\alpha_{As_4} = 0.5$ и $\alpha_{Ga}^* = \alpha_{As_2}^* = \alpha_{As_4}^* = 1.0$. Аппроксимации температурных зависимостей K_{GaAs} и P_{Ga}^0 взяты из работы [8]. Так как во всем диапазоне исследуемых температур $P_{As_4} \ll P_{As_2}$ [9], вклад десорбированного с поверхности потока As_4 оказался пренебрежимо малым. На рис. 1 показаны также экспериментальные данные работ [10,11], в которых скорость термического травления GaAs определялась на основе измерения периода осцилляций интенсивности зеркального рефлекса дифрагированных на поверхности электронов. Как видно

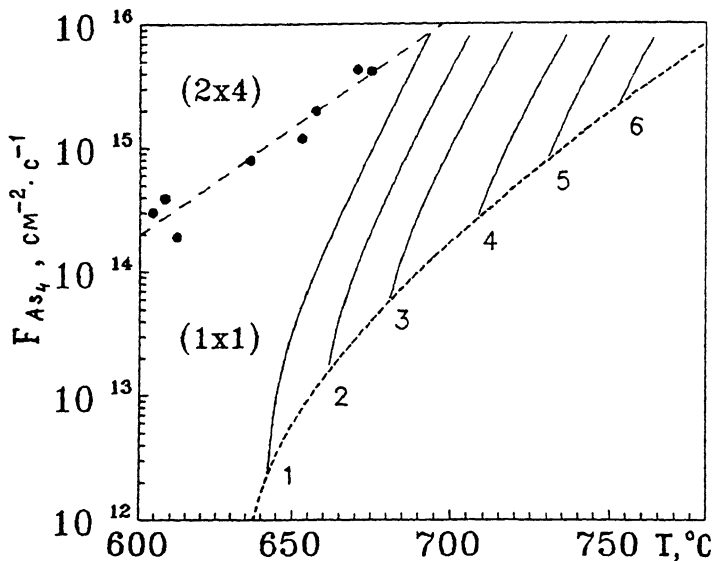


Рис. 2. Зависимость от температуры внешнего потока мышьяка F_{As_4} , необходимого для поддержания заданной скорости испарения V :

1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.5, 5 — 1.0, 6 — 2.0 МС/с.

Точки — экспериментальные данные работы [3] по положению границы областей (2×4) и (1×1) на фазовой диаграмме поверхности GaAs (100), пунктир — граница области образования жидкой фазы.

из рис. 1, расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Пунктиром на рис. 1 изображена граница области образования жидкой фазы. Видно, что процесс появления жидкости ограничивает сверху скорость термического травления GaAs, которая достигает величины 0.1–1.0 МС/с в температурном интервале 690–760°C.

Температурная зависимость внешнего потока As₄, необходимого для поддержания заданной скорости травления, показана на рис. 2. На этом же рисунке отмечены области, в которых, согласно данным работы [3], наблюдаются поверхностные структуры (2×4) и (1×1) . Из рисунка видно, что травление GaAs со скоростями 0.1–1.0 МС/с реализуется практически лишь в условиях (1×1) -реконструированной поверхности. Этот факт согласуется с наблюдениями авторов [10] и может быть использован для контроля режима травления с помощью дифракции отраженных быстрых электронов.

При $T < T_c = 630^\circ\text{C}$ (T_c — температура конгруэнтного испарения GaAs) система уравнений (1)–(3) дает решение для случая отсутствия внешнего потока мышьяка:

$$V = \gamma^{-1} \cdot K_{\text{GaAs}}^{2/3} T^{1/2} \cdot \left[\frac{M_{\text{Ga}}^2 M_{\text{As}}}{2(\alpha_{\text{Ga}}^*)^4 (\alpha_{\text{As}_2}^*)^2} \right]^{1/6}$$

Это решение описывает процесс конгруэнтного испарения GaAs, при котором скорость испарения зависит только от температуры, а десорбированные потоки Ga и As связаны стехиометрическим соотношением: $F_{\text{Ga}}^* = 2F_{\text{As}_2}^*$. При $T > T_c$ конгруэнтное испарение свободной поверхности невозможно.

Таким образом, использование термодинамического подхода позволяет установить приемлемые с практической точки зрения условия термического травления GaAs во внешнем потоке As_4 . Скорость травления 0.1–1.0 МС/с может быть достигнута в температурном интервале $690\text{--}760^\circ\text{C}$ при изменении величины внешнего потока As_4 в диапазоне 2–50 МС/с. Скорость травления ограничена сверху вследствие образования на поверхности жидкой фазы. Проведенные расчеты согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] Tanaka H., Mushiage M. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 111. N 1–4. P. 1043–1046.
- [2] Parish M.B. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. N 9. P. 1202–1203.
- [3] Newstead S.M., Kubiak R.A.A., Parker E.H.C. // J. Crystal Growth. 1987. V. 81. N 1–4. P. 49–54.
- [4] Heckingbottom R., Todd C.J., Davies G.J. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. N 2. P. 444–450.
- [5] Seki H., Koukitu A. // J. Cryst. Growth. 1986. V. 78. N 2. P. 342–352.
- [6] Копьев П.С., Леденцов Н.Н. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1729–1742.
- [7] Shen J.V., Chatillon C. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 106. N 4. P. 543–552.
- [8] Karpov S.Yu., Kovalchuk Yu., Myachin V.E., Pogorelskii Yu.V. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 129. N 3. P. 563–570.
- [9] Arthur J.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 11. P. 2257–2267.
- [10] Van Hove J.M., Pukite P.R., Whaley G.J., Wowchak A.M., Cohen P.I. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1985. V. 3. N 4. P. 1116–1117.
- [11] Kojima T., Kawai N.J., Nakagawa T., Ohta K., Sakamoto T., Kawashima M. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 3. P. 286–288.

Центр перспективных
технологий и разработок
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 марта 1994 г.