

УДК 621.315.592

© 1991

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ РОСТА  
БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $A_3B_5$   
НА ФРОНТ ПОВЕРХНОСТИ В МЕТОДАХ  
МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ  
И МИГРАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ЭПИТАКСИИ:  
СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

А. Г. Филаретов, Г. Э. Цырлин

Предложена статистическая модель роста кристалла  $A_3B_5$  в методах молекулярно-пучковой и миграционно-стимулированной эпитаксии. Приведены оценки используемых при моделировании констант для GaAs. На основании предложенной модели проведено исследование формирования границы раздела «кристалл—вакуум» в широком диапазоне условий роста для обоих методов. В каждом случае определены оптимальные условия роста. Проведено сравнение методов по критерию введенного параметра качества границы раздела. Показано достоинство метода миграционно-стимулированной эпитаксии.

Для успешного развития твердотельной оптоэлектроники и микроэлектроники, создания нового класса транзисторов, в которых за счет образования двумерного электронного газа достигается увеличение подвижности носителей заряда (HEMT-транзистор), важным представляется решение задачи формирования резких граничных областей, которые оказывают сильное воздействие на параметры полупроводниковых приборов [1]. Одним из возможных путей реализации такой задачи является выращивание структур с помощью технологии молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) и ее разновидности — миграционно-стимулированной эпитаксии (МСЭ).

Очевидно, что формирование граничных областей определяется условиями роста (температурой подложки, соотношением молекулярных потоков, скоростью роста и др.), а их взаимосвязь может быть исследована прямым измерением электрофизических характеристик законченных структур. Однако такое исследование затруднено в силу ряда обстоятельств: во-первых, необходимостью проведения большого числа экспериментов с прецизионной воспроизводимостью как условий роста с изменением лишь одного параметра, так и условий последующих измерений; во-вторых, сложностью влияния схмотехники законченных структур на параметры собственно граничных областей и, в-третьих, отсутствием прямых средств количественного определения шероховатости формируемой границы *in situ*. Существующие в настоящее время работы по термодинамическому объяснению роста в методе МПЭ не дают полного представления о фронте формируемых граничных областей [2]; модель [3], описывая основные закономерности МПЭ-роста, не решает проблемы влияния условий роста на шероховатость поверхности. В связи с этим возникает необходимость теоретической проработки процессов эпитаксиального роста на микроуровне.

В настоящее время существует ряд работ, посвященных моделированию МПЭ-роста методом Монте-Карло [4-13]. Однако на том уровне, на котором модели описаны в [4-11], мы не можем судить о тонкостях их построе-

ния, хотя даже при этом видны отличия предлагаемой ниже модели от моделей, предложенных ранее. Кроме того, цели, поставленные в данной работе и работах [4-11], отличались, хотя и имели отдельные общие моменты. Остается отметить, что авторам неизвестны работы, посвященные статистическому моделированию МСЭ-роста, кроме [14].

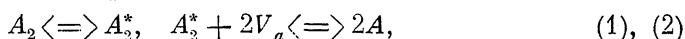
Целью настоящей работы было определение влияния условий эпитаксиального роста соединений  $A_3B_5$  (на примере GaAs) на формирование границы раздела «кристалл—вакуум» методом математического моделирования.

## 1. Модельные представления

Модели роста основаны на рассмотрении взаимодействия атомарного потока катионов и молекулярного потока димеров анионов с полярной гранью (100) соединений  $A_3B_5$ , а также общих представлений о ростовых процессах в методах МПЭ [15, 16] и МСЭ [17, 18]. Такая грань представляет собой чередующиеся слои катионов и анионов, каждый атом которых образует по две связи с верхним и нижним слоями.

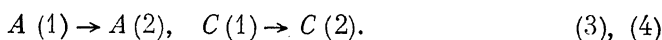
При осаждении на поверхность атома катиона предполагалось возможным следующее поведение частиц: поверхностная миграция, испарение и встраивание. Критериями хемисорбированного состояния являлись нахождение атома в катионной подрешетке и отсутствие в данном месте точечного дефекта при наличии двух свободных связей у соседних анионов в предыдущем слое. Необходимо отметить, что при реальных температурах подложки в МПЭ и МСЭ коэффициент прилипания катионов близок к единице (так, при  $T_s=900$  К  $S_{Ga}=97\%$  [15]).

Молекула аниона в рамках данных моделей представлялась димером, участвующим в следующих процессах на поверхности [16]:



где  $A_2$  — молекула в газовой фазе,  $A_2^*$  — физически адсорбированное состояние,  $V_a$  — вакансия аниона,  $A$  — хемисорбированное состояние атома (определяемое аналогично хемисорбированному состоянию для катиона). Считалось, что процесс диссоциативной хемисорбции активируется последовательностью из трех атомов катионов в предыдущем слое.

Кроме того, в представленных моделях для каждой частицы в хемисорбированном состоянии предполагался возможным процесс перехода в энергетически более выгодное состояние



Энергетика системы «атом—окружение» в данном месте определялась соответствующими функциями Гамильтона, учитывающими взаимодействия ближайших и вторых соседей (при условии отсутствия реконструкции на поверхности)

$$H_{ai} = - \left( E_{ac} \int Z(\mathbf{R}) \delta(|\mathbf{R}| - \frac{\sqrt{2}}{4}) d\mathbf{R} + E_{aa} \int Z(\mathbf{R}) \delta(|\mathbf{R}| - \frac{\sqrt{2}}{4}) d\mathbf{R} \right), \quad (5)$$

$$H_{ci} = - \left( E_{ac} \int Z(\mathbf{R}) \delta(|\mathbf{R}| - \frac{\sqrt{2}}{4}) d\mathbf{R} + E_{cc} \int Z(\mathbf{R}) \delta(|\mathbf{R}| - \frac{\sqrt{2}}{2}) d\mathbf{R} \right), \quad (6)$$

где  $a$  — постоянная решетки;  $E_{ac}$  — энергия связи ближайших соседей;  $E_{aa}$  — энергия связи анион—анион;  $E_{cc}$  — энергия связи катион—катион;  $Z(\mathbf{R})$  — функция, отличная от нуля лишь в занятых узлах решетки, равная в них единице. За нулевой уровень энергии принималась энергия взаимодействия бесконечно удаленной частицы с поверхностью кристалла; аргументы дельта-функций соответствовали расстояниям между ближайшими и вторыми соседями для грани (100) кристалла типа цинковой обманки.

Таким образом, реакции, описываемые уравнениями (3) и (4), справедливы в соответствии с (5) и (6) при

Скорости процессов поверхностной миграции и испарения соответственно описывались следующими уравнениями:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E - E_d}{kT_s}\right), \quad R = R_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_s}\right), \quad (8), (9)$$

где  $E$  — энергия связи атома или молекулы в данном месте;  $E_d$  — параметр поверхностной миграции, определяемый обрывом половины связей частицы на регулярной поверхности;  $D_0$  и  $R_0$  — постоянные процессов;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T_s$  — температура подложки.

Расчет производился на участке поверхности размером  $30 \times 30$  узлов кристаллической решетки. Объемные свойства трехмерной матрицы, описывающей моделируемый объект, определялись кристаллографией цинковой обманки. Скорость поступления атомов катионов для обоих рассматриваемых методов составляла 900 атомов за секунду.

Координаты приходящего на поверхность подложки атома (молекулы) определялись двукратным обращением к генератору случайных чисел (ГСЧ). Далее, после расчета энергии связи в данном месте, определялись максимальные времена, в течение которых гарантируемо произойдут процессы поверхностной миграции и испарения, и рассчитывались вероятности этих процессов. После следующего обращения к ГСЧ определялось, какое именно событие произойдет и его «реальное» время. В случае, если это время не превышало характерного времени интервала выращивания монослоя соединений  $A_3B_5$ , происходил соответствующий процесс. В противном случае частица считалась встроившейся.

Порядок осаждения атомов катионов и молекул анионов был построен таким образом: для МПЭ-роста после каждого атома катиона следовали молекулы анионов в количестве, соответствующем соотношению потоков  $J_{A_2}/J_C$ ; для МСЭ-роста потоки катионов и анионов в заданном соотношении  $J_{A_2}/J_C$  «включались» поочередно на одинаковые промежутки времени. Процедура продолжалась до тех пор, пока не осядет определенное количество атомов катиона (кратное 900 в соответствии с требованиями к выращиванию монослоя соединения  $A_3B_5$  на исследуемой матрице).

Процесс поверхностной миграции (как в слое, так и между слоями) предполагался возможным на соседнее место в подрешетке атомов того же сорта с соответствующим изменением энергетике в системе. Считалось, что градиенты распределения потоков и температуры по поверхности подложки равны нулю. В рассмотрение принимались лишь эпитаксиально встроившиеся частицы, т. е. сегрегацией одноименных частиц и образованием дефектов типа «междоузлие» пренебрегалось. Начальными условиями моделируемого роста были поверхности либо атомно-гладкие, либо с заданной концентрацией вакансий. Начальной поверхностью роста была выбрана анионная в связи с предпочтительностью начала роста с анион-стабилизированной поверхности [13].

## 2. Расчет численных значений, используемых в моделях

Расчет предэкспоненциальных коэффициентов и энергии связи отличается от предыдущих расчетов (наиболее полно описанных в [5]) и, по нашему мнению, является более точным в связи с использованием информации, полученной из прямых экспериментов по изучению процессов эпитаксиального роста кристаллов, а также результатов более поздних экспериментов.

Отсутствие прямых экспериментальных данных по энергиям связи между атомами в кристаллах  $A_3B_5$  (т. е.  $E_{aa}$ ,  $E_{ac}$  и  $E_{cc}$ ) привело к необходимости получения приближенных значений этих величин по имеющимся в литературе сведениям.

В качестве исходных для GaAs были взяты усредненные энергии поверхностных связей для Ga (2.6 эВ), As<sub>2</sub> (2.0 эВ) [19] и энергия сублимации GaAs (4.7 эВ) [20]. При расчете системы уравнений для энергий связи считалось, что испарение атомов галлия происходит из среднестатистического состояния (т. е. число вторых соседей равнялось 6), а испарение мышьяка — из As-стабилизированного состояния. При учете сублимации GaAs предполагалось, что для десорбированной молекулы [разорванными являются три связи с ближайшими соседями.

В результате были получены следующие величины:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ga-As}} &= 1.0 \text{ эВ}, \\ E_{\text{As-As}} = E_{\text{Ga-Ga}} &= 0.1 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (10), (11)$$

(равные энергии связи Ga—Ga и As—As подтверждаются близкими зависимостями давления атомарных Ga и As над GaAs от температуры [19] и равными расстояниями в соответствующих подрешетках между атомами одного сорта).

Информацию о скорости испарения атомов Ga можно получить из [15], в соответствии с которой при температуре 630 °C 3 % от падающих атомов не могут встроиться. Таким образом, подставляя эти значения и величину энергии связи для Ga в уравнение (9), получаем значение для  $R_0$

$$R_0 = 1.2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}. \quad (12)$$

Расчет предэкспоненциального множителя для скорости поверхностной миграции производился на основе работы [21], в которой определен коэффициент диффузии для атомов Ga на vicинальной поверхности GaAs, и работы [22], в которой определены диффузионная длина Ga на GaAs, а также значение поверхностной плотности атомов на полярной грани GaAs [23]. В результате получена следующая величина:

$$D_0 = 3.2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}. \quad (13)$$

При этом, учитывая равенство энергии связи для вторых соседей, используемое при моделировании, величины предэкспоненциальных множителей мы считали равными как для хемисорбированных атомов катионов, так и анионов. Следует отметить, что подобный расчет позволил уточнить численные значения используемых констант по сравнению с [12, 13].

Характерным временем жизни физически адсорбированной молекулы As<sub>2</sub> на поверхности была принята величина 10 мкс [24], а энергия активации поверхностной миграции в этом состоянии считалась независимой от окружения и равной 0.2 эВ.

### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты моделирования представлялись в виде послойных концентраций эпитаксиально встроившихся атомов галлия и мышьяка. Качество растущего кристалла оценивалось параметром  $Q$  [13], который рассчитывался по формуле

$$Q = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} \frac{N_{epGa}}{N_{Ga}}, \quad (14)$$

где  $c_i$  — средняя степень заполнения  $i$ -го слоя в серии из 6 машинных экспериментов;  $n$  — число слоев, степень заполнения которых отлична от нуля;  $N_{epGa}$  — число эпитаксиально встроившихся атомов Ga;  $N_{Ga}$  — общее число осажденных атомов Ga (в данном случае  $N_{Ga} = 1800$ ).

Стандартное отклонение средних значений определяемых величин в нашем случае не превосходило  $\pm 2.5$  %, что значительно лучше, чем в [25], и находится на уровне [9].

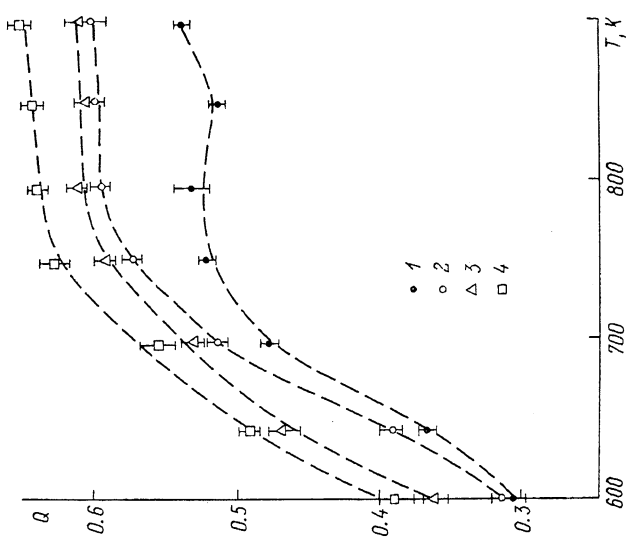


Рис. 1. Зависимость параметра  $Q$  от температуры в методе МПЭ.  $J_{As_2}/J_{Ga} = 1$  (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4).

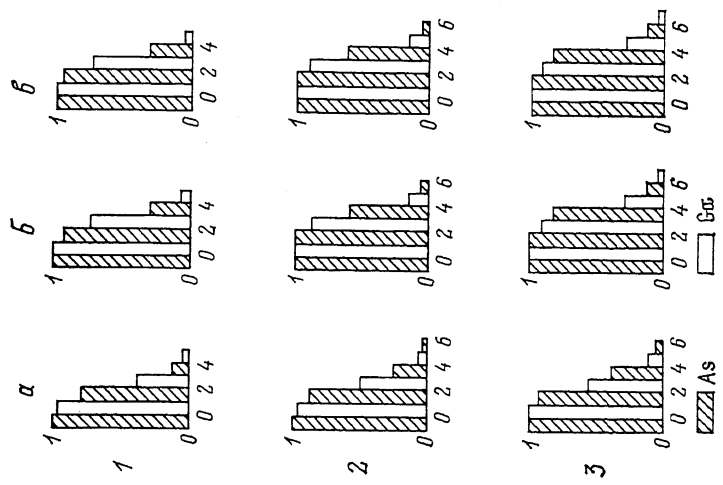


Рис. 2. Гистограммы последовательных концентраций в методе МПЭ.  $T = 600$  (а), 800 (б), 900 К (в).  $J_{As_2}/J_{Ga} = 1$  (1), 5 (2), 10 (3).

На рис. 1 приведены зависимости параметра качества  $Q$  от температуры подложки  $T_s$  для метода МПЭ (параметром приведенной зависимости является соотношение потоков мышьяка и галлия  $J_{As_2}/J_{Ga}$ ). Из этого рисунка видно, что существуют два выраженных участка на температурной зависимости  $Q$ : область существенного возрастания  $Q$  с ростом  $T_s$  и область «квазибезразличия»; увеличение соотношения  $J_{As_2}/J_{Ga}$  вызывает рост  $Q$ , однако наиболее существенное изменение наблюдается при переходе  $J_{As_2}/J_{Ga}$  от 1 к 2.

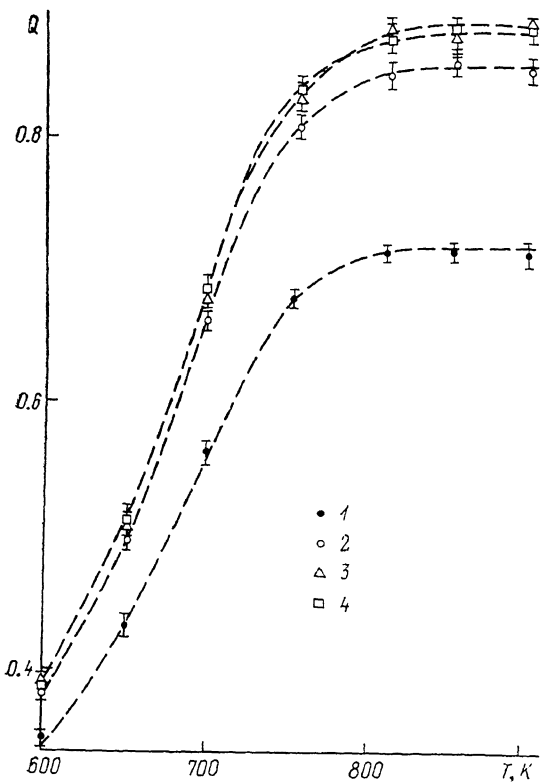


Рис. 3. Зависимость параметра  $Q$  от температуры подложки в методе МСЭ.  $J_{As_2}/J_{Ga} = 1$  (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4),

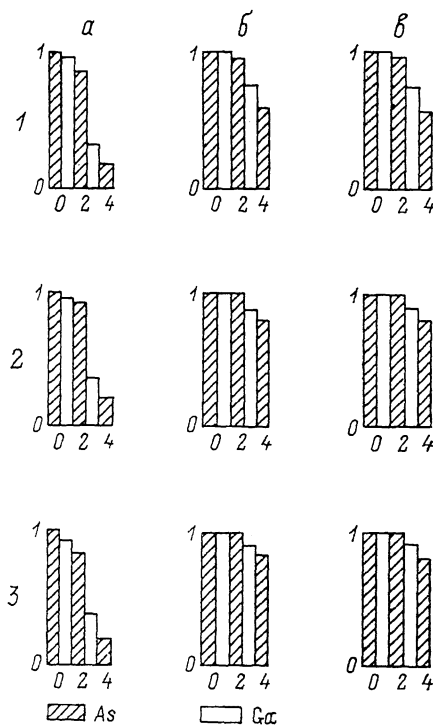


Рис. 4. Гистограммы послойных концентраций в методе МСЭ.  $T = 600$  (а), 800 (б), 900 К (в).  $J_{As_2}/J_{Ga} = 1$  (1), 5 (2), 10 (3).

Однако параметр  $Q$  является интегральным, детали же формирования границы раздела «кристалл—вакуум» на микроуровне нагляднее демонстрируются гистограммами послойных концентраций (рис. 2).

Необходимо отметить, что столь существенного увеличения шероховатости с ростом температуры, которое отмечено в [4], не происходит, что согласуется с замечанием Джойса [15].

Аналогичные характеристики для метода МСЭ приведены на рис. 3, 4 соответственно, из которых видно, что тенденции формирования фронта поверхности для данного метода не только сохраняются, но и усиливаются; при этом граница раздела «кристалл—вакуум» становится значительно резче.

Сравнение зависимостей, приведенных на рис. 1 и 3, показывает, что при осуществлении роста методом МСЭ заданное значение параметра  $Q$  достигается при температурах подложки, на 200—250 градусов меньших, чем в случае МПЭ-роста. Подобное различие методов МПЭ и МСЭ подтверждается экспериментальными данными [18, 26].

Заметный рост параметра  $Q$  в интервале температур 600—750 К может быть объяснен следующим образом: с ростом температуры подложки увеличивается длина поверхностной диффузии, что приводит к увеличению вероятности образования на поверхности двумерных протяженных кластеров катионов, а это в свою очередь ведет к увеличению плотности разрешенных состояний для диссоциативной хемisorбции анионов. Начиная с температуры порядка 700—750 К становится заметным конкурирующий процесс десорбции анионов, который при температуре выше 800 К компенсирует увеличение длины поверхностной диффузии.

При увеличении соотношения потоков (при фиксированной температуре) растет абсолютное число молекул анионов и, следовательно, число актов их хемisorбции, хотя увеличения плотности разрешенных состояний не происходит. Тем самым, начиная с некоторого соотношения потоков, происходят насыщение разрешенных состояний и насыщение параметра  $Q$  по критерию соотношения потоков (рис. 5).

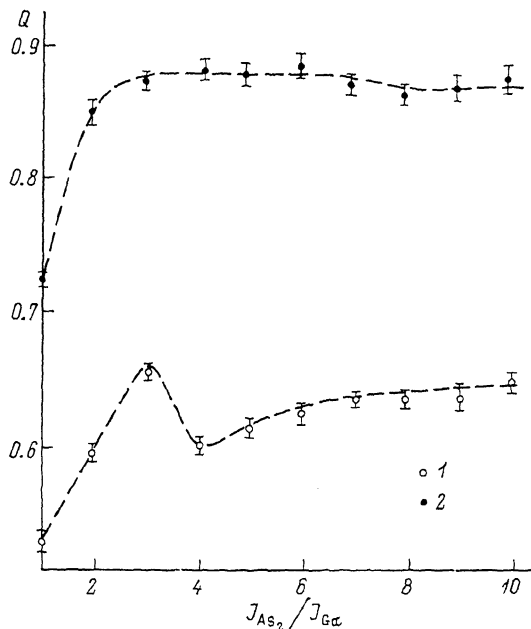


Рис. 5. Зависимость параметра  $Q$  от соотношения потоков  $J_{As_2}/J_{Ga}$  при  $T_s = 800$  К: 1 — МПЭ-рост, 2 — МСЭ-рост.

Различие методов МПЭ и МСЭ проявляется в том, что в случае МПЭ-роста (при одновременном поступлении на поверхность образца и катионов, и анионов) происходит ограничение вероятности поверхностной миграции катионов вследствие возможности их связывания анионами до занятия энергетически более выгодного положения. Естественно, что с ростом соотношения потоков вероятность подобного процесса увеличивается. В итоге рост распространяется на большее число слоев. Наблюдаемая немонотонность зависимости  $Q$  ( $J_{As_2}/J_{Ga}$ ) на рис. 5 для метода МПЭ в области малых соотношений потоков, проявляющаяся в наличии локального минимума, очевидно, и указывает на начало зарождения еще одного слоя.

Таким образом, применение метода МСЭ позволяет существенно снизить температуру образца без ухудшения качества границы раздела «кристалл—вакуум». Кроме того, в обоих методах существует такое соотношение потоков, выше которого не только не происходит улучшение, но и, возможно, ухудшение (для МПЭ-роста) границы раздела «кристалл—вакуум»; существует также температурный интервал, в котором качество границы раздела практически не зависит от температуры образца.

#### Список литературы

- [1] Ando T. // Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 12. P. 3900—3907.
- [2] Копьев П. С., Леденцов Н. Н. // ФТП. 1988. Т. 22. № 10. С. 1729—1742.
- [3] Ohtsuka M., Miyazawa S. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 7. P. 3522—3527.
- [4] Singh J., Madhukar A. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1983. V. 1. N 2. P. 305—312.
- [5] Singh J., Bajaj K. K. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1984. V. 2. N 3. P. 576—581.
- [6] Singh J., Bajaj K. K. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 6. P. 594—596.
- [7] Singh J., Dudley S., Bajaj K. K. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1986. V. 4. N 4. P. 878—883.
- [8] Dudley S., Singh J., Bajaj K. K. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1987. V. 5. N 3. P. 712—715.

- [9] Madhukar A., Ghaisas S. V. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 3. P. 247—249.
- [10] Thomsen M., Madhukar A. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 80. P. 275—288.
- [11] Clarke S., Vvedensky D. D. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 7. P. 2272—2283.
- [12] Филаретов А. Г., Цырлин Г. Э. // Тез. докл. II Всес. конф. «Поверхность-89». Черноголовка, 1989. С. 197.
- [13] Паленовский Б. С., Филаретов А. Г., Цырлин Г. Э. // Тез. докл. I Всес. конф. «Физические основы твердотельной электроники». Л., 1989. Т. В. С. 156—157.
- [14] Майоров А. А., Филаретов А. Г., Цырлин Г. Э. // Тез. докл. I Республиканской конф. ЛатвССР «Численные методы моделирования технологических процессов». Рига, 1989. С. 96—97.
- [15] Joyce B. A. // Rep. Prog. Phys. 1985. V. 48. N 10. P. 1637—1697.
- [16] Arthur J. R. // Surf. Sci. 1974. V. 43. N 2. P. 449—461.
- [17] Kawashima M., Horikoshi Y. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 4. P. L483—L486.
- [18] Yamaguchi H., Kawashima M., Horikoshi Y. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 33/34. P. 406—412.
- [19] Хекингботтом Р. // Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. М.: Мир, 1989. С. 65—92.
- [20] Kojima T., Kawai M. J., Nakagawa T., Ohta K., Sakamoto T., Kawashima M. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 3. P. 286—288.
- [21] Neave J. H., Dobson P. J., Joyce B. A., Zhang J. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 2. P. 100—102.
- [22] Nagata S., Tanaka T. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N 3. P. 940—942.
- [23] Cho A. Y., Arthur J. R. // Prog. Solid State Chem. 1975. V. 10. N 3. P. 157—191.
- [24] Foxon C. T. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1983. V. 1. N 2. P. 293—297.
- [25] Madhukar A. // Surf. Sci. 1983. V. 132. P. 344—374.
- [26] Salokatve A., Varrio J., Lammasniemi J., Asonen H., Pessa M. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 17. P. 1340—1342.

НТО

Институт аналитического приборостроения

АН СССР

Ленинград

Поступило в Редакцию  
12 января 1990 г.