

УДК 621.315.592

Термодинамический анализ процесса роста четверных соединений $A^{III}B^V$ при молекулярно-пучковой эпитаксии на примере соединений $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$

© А.Ю. Егоров, А.Р. Ковш, А.Е. Жуков, В.М. Устинов, П.С. Копьев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 февраля 1997 г. Принята к печати 10 февраля 1997 г.)

Предложен метод термодинамического описания процесса роста при молекулярно-пучковой эпитаксии четверных соединений $A^{III}B^V$ с двумя элементами V группы, позволяющий определять параметры роста, необходимые для получения соединения определенного состава. На основе предложенного метода проведен термодинамический анализ процесса роста соединений $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и GaP_yAs_{1-y} .

Введение

В настоящее время метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) — наиболее эффективная эпитаксиальная технология, позволяющая получать полупроводниковые гетероструктуры тройных соединений $A^{III}B^V$ с одним элементом V группы, отличающаяся высокой точностью профилей состава. В то же время при МПЭ тройных соединений с двумя элементами V группы и, в особенности, четверных соединений управление составом растущего слоя становится весьма сложной задачей и требует большого количества ростовых экспериментов в сочетании с послеростовыми исследованиями. В связи с этим создание адекватной теоретической модели процесса роста многокомпонентных соединений при МПЭ до настоящего времени является весьма актуальной задачей. В 1985 г. Хекингботтом показал, что процесс МПЭ можно рассматривать как квазинеравновесный и описывать в рамках термодинамической модели [1]. Данный подход получил развитие в работе [2], в которой приводятся методика расчета условий, контролирующих процесс роста, и результаты термодинамического анализа в случае выращивания бинарных и тройных соединений $A^{III}B^V$.

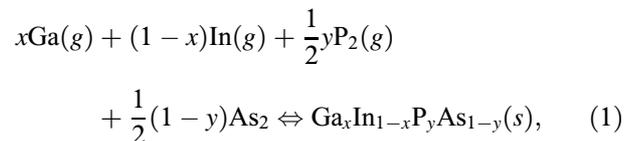
В настоящей статье мы приводим методику расчета в случае выращивания четверных соединений с двумя компонентами V группы, а также приводим результаты термодинамического анализа процесса роста тройных и четверных соединений в системе материалов (In, Ga, P, As).

Термодинамическая модель роста четверного соединения $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$

Термодинамическое рассмотрение процесса роста четверных растворов при МПЭ основано на следующих основных приближениях. МПЭ рассматривается как квазиравновесный процесс, где равновесие между газовой и твердой фазами устанавливается на поверхности расту-

щего слоя [1]. За температуру системы берется температура подложки. За равновесные парциальные давления приняты давления, соответствующие потокам атомов и молекул от поверхности подложки. Термодинамические свойства четверных систем аппроксимируются моделью регулярного раствора [3].

Полагая для определенности, что элементы V группы поступают на поверхность роста в атомном виде, а элементы V группы — в виде димеров, рассмотрим реакцию между основными компонентами при МПЭ четверного соединения $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$:



где символом g отмечены вещества в газовой фазе, а символом s — в твердой.

Твердый раствор $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ рассматривается как однородная смесь 4-х бинарных соединений с соответствующими коэффициентами активности. Коэффициенты активности характеризуют степень отклонения свойств рассматриваемого бинарного компонента в реальном растворе от его свойств в идеальном растворе. Тогда, согласно закону действующих масс, для указанной реакции будет справедлива система уравнений

$$\frac{P_{Ga}P_{As_2}^{1/2}}{a_{GaAs}} = K_{GaAs}, \quad \frac{P_{Ga}P_{P_2}^{1/2}}{a_{GaP}} = K_{GaP},$$

$$\frac{P_{In}P_{As_2}^{1/2}}{a_{InAs}} = K_{InAs}, \quad \frac{P_{In}P_{P_2}^{1/2}}{a_{InP}} = K_{InP}, \quad (2)$$

где K_i — константы равновесия реакций образования бинарных соединений, P — равновесные парциальные давления соответствующих элементов у поверхности подложки, a_i — активности бинарных соединений в четверном твердом растворе.

Активности бинарных соединений в четверном твердом растворе могут быть выражены через параметры взаимодействия бинарных соединений в тройных твердых

растворах [3] и определяются следующими выражениями:

$$kT \ln a_{\text{InAs}} = kT \ln[(1-x)(1-y)] + [ya_1 + (1-y)a_2]x^2 + [xa_3 + (1-x)a_4]y^2 - [a_c - (1-x)(a_2 - a_1) - (1-y)(a_4 - a_3)]xy, \quad (3.1)$$

$$kT \ln a_{\text{GaP}} = kT \ln xy [ya_1 + (1-y)a_2](1-x)^2 + [xa_3 + (1-x)a_4](1-y)^2 - [a_c + x(a_2 - a_1) + y(a_4 - a_3)](1-x)(1-y), \quad (3.2)$$

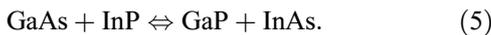
$$kT \ln a_{\text{InP}} = kT \ln[(1-x)y] + [ya_1 + (1-y)a_2]x^2 + [xa_3 + (1-x)a_4](1-y)^2 + [a_c - (1-x)(a_2 - a_1) + y(a_4 - a_3)]x(1-y), \quad (3.3)$$

$$kT \ln a_{\text{GaAs}} = kT \ln[x(1-y)] + [ya_1 + (1-y)a_2](1-x)^2 + [xa_3 + (1-x)a_4]y^2 + [a_c + x(a_2 - a_1) - (1-y)(a_4 - a_3)](1-x)y, \quad (3.4)$$

где a_1 — параметр взаимодействия между GaP и InP в тройном растворе GaAsP; a_2, a_3, a_4 — то же самое в GaAs–InAs, GaAs–GaP, InAs–InP соответственно. Из 4-х уравнений (3) лишь 3 являются линейно независимыми, поскольку на систему уравнений накладывается ограничение в виде взаимосвязи между химическими потенциалами μ бинарных компонентов в твердой фазе

$$\mu_{\text{GaAs}} + \mu_{\text{InP}} = \mu_{\text{GaP}} + \mu_{\text{InAs}}, \quad (4)$$

которое определяет параметр a_c . Уравнение (4) фактически представляет собой условие равновесия твердофазной реакции обмена



Тогда, используя системы уравнений (2) и (3), мы можем выразить a_c через константы равновесия реакций образования бинарных соединений

$$a_c = -kT \ln \frac{a_{\text{GaP}} a_{\text{InAs}}}{a_{\text{GaAs}} a_{\text{InP}}} = -kT \ln \frac{K_{\text{GaAs}} K_{\text{InP}}}{K_{\text{InAs}} K_{\text{GaP}}}. \quad (6)$$

В случае роста стехиометрического соединения потоки атомов III и V групп, идущие на рост, равны. Согласно закону сохранения масс, можно записать следующее выражение:

$$F_{\text{Ga}}^0 - F_{\text{Ga}} + F_{\text{In}}^0 - F_{\text{In}} = 2(F_{\text{As}_2}^0 - F_{\text{As}_2} + F_{\text{P}_2}^0 - F_{\text{P}_2}), \quad (7)$$

где F_i^0 — падающие потоки атомов или молекул на поверхность роста (внешние потоки), F_i — переиспаренные потоки, создающие равновесные парциальные давления элементов над поверхностью роста.

Соотношение мольных долей компонентов четверного раствора x и y также определяется соотношением потоков, идущих на рост:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{F_{\text{Ga}}^0 - F_{\text{Ga}}}{F_{\text{In}}^0 - F_{\text{In}}}, \quad (8)$$

$$\frac{y}{1-y} = \frac{F_{\text{P}_2}^0 - F_{\text{P}_2}}{F_{\text{As}_2}^0 - F_{\text{As}_2}}. \quad (9)$$

Используя выражения (8) и (9), мы можем записать (7) только через потоки In и P

$$\frac{F_{\text{Ga}}^0 - F_{\text{Ga}}}{x} = 2 \frac{F_{\text{P}_2}^0 - F_{\text{P}_2}}{y}. \quad (10)$$

Выражая поток через давление по формуле

$$F_i = \frac{P_i}{(2\pi m_i kT)^{1/2}}, \quad (11)$$

где P_i — соответствующее потоку давление, m_i — молекулярная масса, и используя (2), получаем

$$\left[F_{\text{Ga}}^0 - \frac{a_{\text{GaP}} K_{\text{GaP}}}{(P_{\text{P}_2})^{1/2} (2\pi m_{\text{Ga}} kT)^{1/2}} \right] \frac{1}{x} = 2 \left[F_{\text{P}_2}^0 - \frac{P_{\text{P}_2}}{(2\pi m_{\text{P}_2} kT)^{1/2}} \right] \frac{1}{y}. \quad (12)$$

Теперь, задавая падающие потоки Ga и P: $F_{\text{Ga}}^0, F_{\text{P}_2}^0$, а также состав четверного соединения, т.е. значения x и y , можно найти решение этого уравнения относительно P_{P_2} . Подставляя найденные значения P_{P_2} в систему уравнений (2), мы находим все давления, соответствующие переиспаренным потокам, — $P_{\text{Ga}}, P_{\text{In}}, P_{\text{As}_2}$, а затем, воспользовавшись (11), найдем и сами переиспаренные потоки. Далее используя уравнения (8) и (9), находим необходимые падающие потоки In и As: F_{In}^0 и $F_{\text{As}_2}^0$.

Таким образом, установлены все внешние потоки элементов III и V групп, необходимые для получения четверного твердого раствора $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{P}_y \text{As}_{1-y}$ определенного состава, а также переиспаренные потоки элементов.

В случае выращивания тройного соединения с 2 элементами V группы, например $\text{GaP}_y \text{As}_{1-y}$ (т.е. при $x = 1$), выражение (12) преобразуется к виду

$$F_{\text{Ga}}^0 - \frac{a_{\text{GaP}} K_{\text{GaP}}}{(P_{\text{P}_2})^{1/2} (2\pi m_{\text{Ga}} kT)^{1/2}} = 2 \left[F_{\text{P}_2}^0 - \frac{P_{\text{P}_2}}{(2\pi m_{\text{P}_2} kT)^{1/2}} \right] \frac{1}{y}, \quad (13)$$

а выражения для активностей к виду

$$kT \ln a_{\text{GaP}} = kT \ln y + a_3(1-y)^2, \quad (14.1)$$

$$kT \ln a_{\text{GaAs}} = kT \ln(1-y) + a_3 y^2. \quad (14.2)$$

Результаты расчетов и их обсуждение

Константы равновесия реакций образования бинарных соединений, используемые при расчетах, брались из работы [4], а параметры взаимодействия бинарных соединений в тройных твердых растворах — из работы [5].

Результаты расчетов в случае выращивания раствора GaP_yAs_{1-y} на подложке GaAs представлены на рис. 1 и 2. Расчеты были выполнены в предположении, что на поверхности GaAs образуется упругонапряженный слой GaP_yAs_{1-y} , постоянная кристаллической решетки которого в плоскости роста определяется постоянной решетки GaAs. При данных расчетах учитывалось влияние изменения свободной энергии Гиббса образования бинарных соединений в случае упругонапряженного роста на константы равновесия реакций согласно [7].

На рис. 1 показано соотношение между долей внешнего потока Р в суммарном потоке элементов V группы и мольной долей Р в выращиваемом соединении тройного раствора при фиксированных внешних потоках As_2 и Ga и различных температурах выращивания. На рисунке для сравнения приведены экспериментальные данные, взятые из работы [6], и результаты расчета из работы [2], в которой не учитывалось влияние упругих напряжений на свободную энергию Гиббса образования бинарных соединений. Из рисунка видно, что учет влияния упругих напряжений приводит к лучшему согласию теоретических и экспериментальных данных.

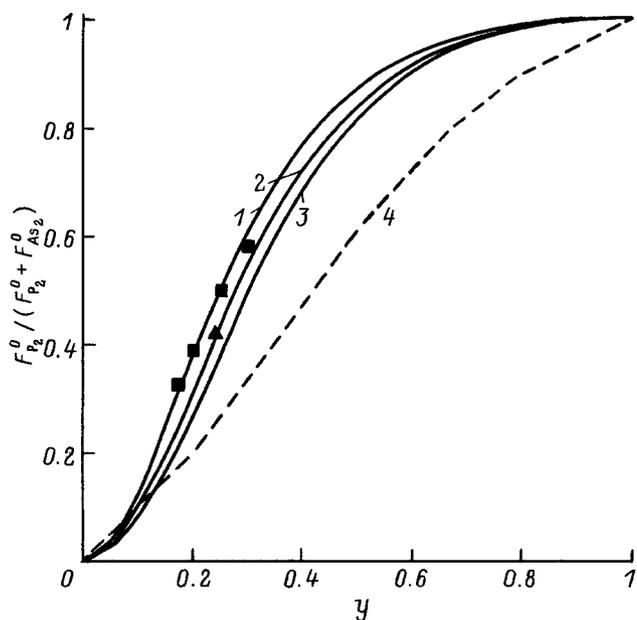


Рис. 1. Соотношение между долей внешнего потока фосфора в суммарном внешнем потоке элементов V группы и составом растущего соединения GaP_yAs_{1-y} [$F_{Ga}^0 = 10^{14} (\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$, $F_{As_2}^0 = 3 \cdot 10^{14} (\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$] при температурах подложки $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600. Штриховой линией показаны результаты расчета из работы [2]. Символами отмечены экспериментальные данные [6].

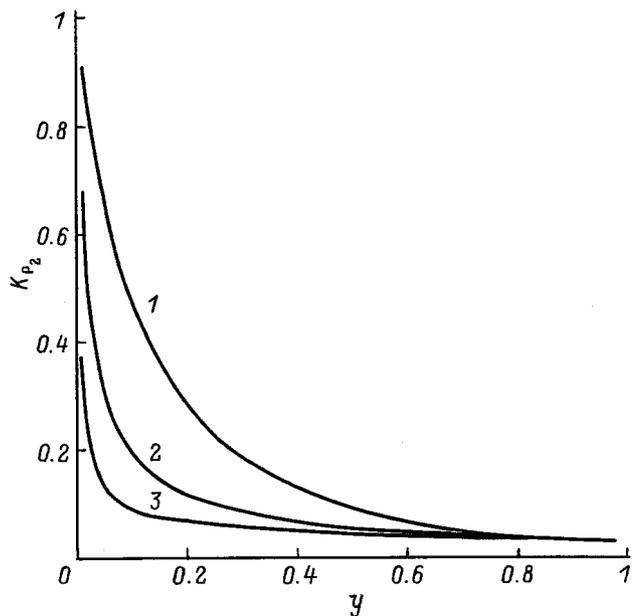


Рис. 2. Зависимость коэффициента встраивания фосфора от состава растущего соединения GaP_yAs_{1-y} [$F_{Ga}^0 = 10^{14} (\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$, $T = 520^\circ\text{C}$] при внешних потоках мышьяка $F_{As_2}^0, (\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$: 1 — 10^{14} , 2 — $3 \cdot 10^{14}$, 3 — 10^{15} .

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента встраивания фосфора K_{P_2} , определенного как отношение части падающего потока Р, встраивающейся в растущий слой, к полному падающему потоку Р, от состава выращиваемого слоя при фиксированном потоке $F_{Ga}^0 = 10^{14} (\text{см}^2 \cdot \text{с})^{-1}$ для различных значений $F_{As_2}^0$ при условии обогащения по элементам V группы

$$2(F_{As_2}^0 + F_{P_2}^0) > F_{Ga}^0.$$

Коэффициент встраивания фосфора определяется следующим выражением при $T < 620^\circ\text{C}$:

$$\begin{aligned} K_{P_2} &= (F_{P_2}^0 - F_{P_2}) / F_{P_2}^0 = y \frac{1}{2} (F_{Ga}^0 - F_{Ga}) / F_{P_2}^0 \\ &\approx y \frac{1}{2} F_{Ga}^0 / F_{P_2}^0. \end{aligned} \quad (15)$$

В области составов с малой мольной долей Р при приближении величины $F_{P_2}^0$ к величине $y F_{Ga}^0 / 2$ коэффициент встраивания оказывается близким к 1, т.е. практически весь падающий Р встраивается. Уменьшение коэффициента встраивания с увеличением мольной доли Р связано, как видно из рис. 1, с увеличением необходимого внешнего потока P_2 для получения соединения определенного состава при фиксированном падающем потоке As_2 , в то время как поток Ga при этом остается неизменным. Аналогичные рассуждения объясняют также уменьшение K_{P_2} с увеличением падающего потока $F_{As_2}^0$.

Диаграммы отношения потоков элементов III и V групп в зависимости от мольных долей компонентов

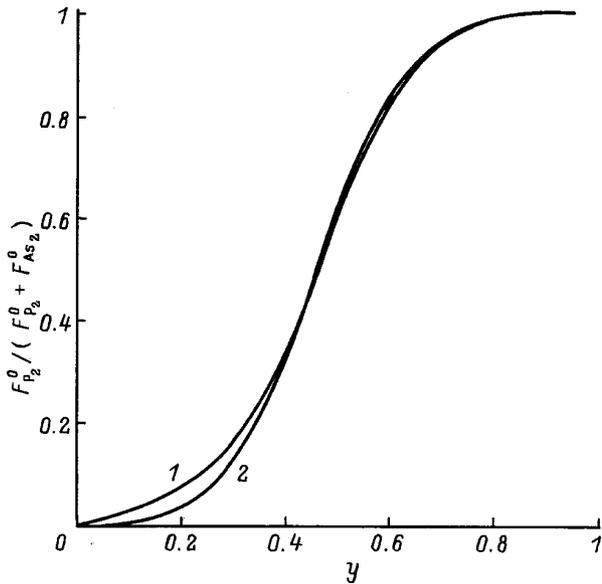


Рис. 3. Соотношение между долей внешнего потока фосфора в суммарном внешнем потоке элементов V группы и мольной долей фосфора в выращиваемом соединении $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ при росте в условиях обогащения по элементам V группы [$F_{Ga}^0 = 10^{14} \text{ (см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$], при температурах подложки в диапазоне $500 \div 600^\circ\text{C}$ и внешних потоках мышьяка $F_{As_2}^0$, $(\text{см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$: 1 — $2 \cdot 10^{14}$, 2 — $2 \cdot 10^{15}$.

(x и y) четверного твердого раствора в случае выращивания $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, согласованного по параметру решетки с GaAs для различных температур роста в диапазоне $500 \div 600^\circ\text{C}$ при выращивании в условиях обогащения по элементам V группы, показаны на рис. 3 и 4.

Соотношение между долей внешнего потока фосфора $F_{P_2}^0$ в суммарном внешнем потоке элементов V группы и мольной долей P в выращиваемом соединении $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ приведено на рис. 3. В указанном температурном диапазоне данное соотношение практически не зависит от температуры выращивания. В области составов с низким содержанием P различие между кривыми 1 и 2 объясняется изменением коэффициента встраивания P, как и в случае тройных растворов.

На рис. 4 приведено соотношение между долей внешнего потока индия F_{In}^0 в суммарном внешнем потоке элементов III группы $F_{In}^0 + F_{Ga}^0$ и мольной долей Ga в выращиваемом соединении. Из рисунка видно, что при температуре выращивания 500°C отношение внешнего потока индия к суммарному внешнему потоку элементов III группы $F_{In}^0 / (F_{In}^0 + F_{Ga}^0)$ является линейной функцией от мольной доли Ga. Указанный результат является следствием того, что при данной температуре выращивания переиспаренные потоки In и Ga пренебрежимо малы по сравнению с внешними потоками соответствующих элементов, т.е. коэффициенты прилипания Ga и In близки к 1. Однако при увеличении температуры выращивания переиспаренный поток In существенно воз-

растает, что отражено на рис. 5, где показана зависимость переиспаренного потока In от состава растущего слоя для 3 различных температур выращивания. В то же время переиспаренный поток Ga остается пренебрежимо малым и не превышает величины $2 \cdot 10^{11} \text{ (см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$ для температуры 600°C . В результате этого для высоких температур выращивания ($500 \div 600^\circ\text{C}$) зависимость отношения $F_{In}^0 / (F_{In}^0 + F_{Ga}^0)$ становится нелинейной. Увели-

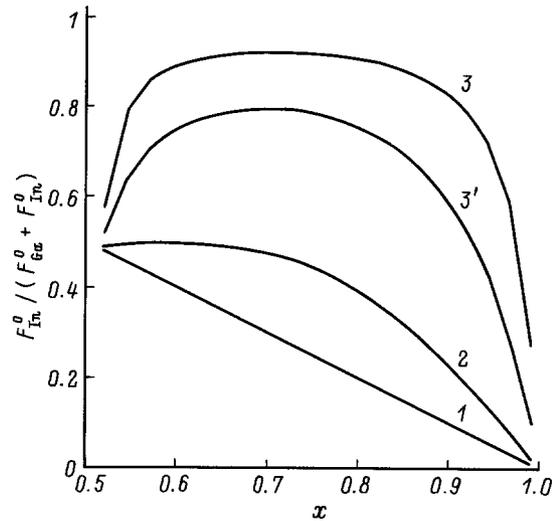


Рис. 4. Соотношение между долей внешнего потока In в суммарном внешнем потоке элементов III группы и мольной долей Ga [$F_{Ga}^0 = 10^{14} \text{ (см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$] в выращиваемом соединении $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ при росте в условиях обогащения по элементам V группы, при температурах подложки T , $^\circ\text{C}$ и внешних потоках мышьяка $F_{As_2}^0$, $(\text{см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$: 1 — 500 и $2 \cdot 10^{14}$, 2 — 550 и $2 \cdot 10^{14}$, 3 — 600 и $2 \cdot 10^{14}$, 3' — 600 и $2 \cdot 10^{15}$.

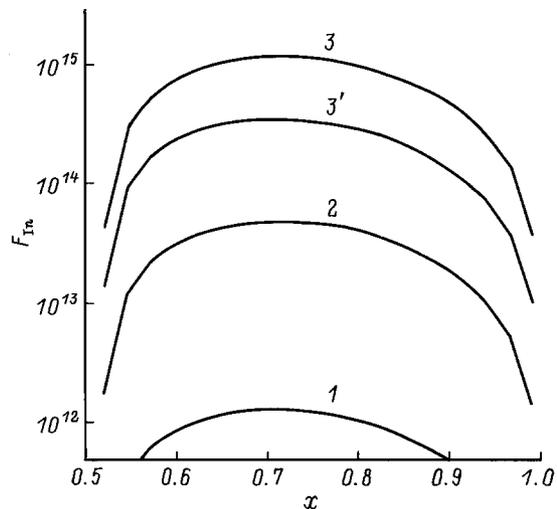


Рис. 5. Поток In, переиспаренный с поверхности роста соединения $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, в зависимости от мольной доли Ga [$F_{Ga}^0 = 10^{14} \text{ (см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$] в соединении при температурах подложки T , $^\circ\text{C}$ и внешних потоках мышьяка $F_{As_2}^0$, $(\text{см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$: 1 — 500 и $2 \cdot 10^{14}$, 2 — 550 и $2 \cdot 10^{14}$, 3 — 600 и $2 \cdot 10^{14}$, 3' — 600 и $2 \cdot 10^{15}$.

чение суммарного потока элементов V группы $F_{P_2}^0 + F_{As_2}^0$ приводит к уменьшению переиспаренного потока In (рис. 5, кривая 3'), вследствие чего для выращивания соединения одинакового состава при высоких температурах подложки требуется меньший внешний поток In. Зависимость отношения $F_{In}^0 / (F_{In}^0 + F_{Ga}^0)$ при увеличенном потоке $F_{P_2}^0 + F_{As_2}^0$ показана на рис. 4. Расчеты выполнены для внешнего потока Ga $F_{Ga}^0 = 10^{14} \text{ (см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$, что соответствует скорости роста арсенида галлия $V_{GaAs} = 1 \text{ \AA/с}$. Зависимость скорости роста соединения от его состава в случае выращивания четверного твердого раствора для зависимостей, приведенных на рисунке, определяется выражением $V_{GaAs} / (1 - x)$.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложена методика термодинамического описания процесса выращивания четверных твердых растворов с 2-я летучими компонентами методом МПЭ; проведен термодинамический анализ процесса выращивания соединений GaP_yAs_{1-y} и $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$. Показано, что учет влияния упругих напряжений, возникающих в случае псевдоморфного роста GaP_yAs_{1-y} на GaAs, на константы равновесия реакций образования бинарных соединений приводит к лучшему согласию экспериментальных и теоретических данных.

Авторы выражают благодарность С.В.Иванову и Н.Н.Леденцову за полезные дискуссии.

Данная работа выполнена при поддержке Linkage Grant of NATO ISEP.

Список литературы

- [1] Р. Хекингботом. В кн.: *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*, под ред. Л. Ченга и К. Плога (М., Мир, 1989) с. 65.
- [2] Н. Seki, A. Koukitu. *J. Cryst. Growth*, **78**, 342 (1986).
- [3] A.S. Jordan, M. Ilegems. *J. Phys. Chem. Sol.*, **36**, 329 (1975).
- [4] П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов. *ФТП*, **22**, 1729 (1988).
- [5] M.B. Panish, M. Ilegems. *Prog. Sol. St. Chem.*, **7**, 39 (1972).
- [6] B.W. Liang, C.W. Tu. *J. Appl. Phys.*, **74**, 255 (1993).
- [7] S.V. Ivanov, P.D. Altukhov, T.S. Argunova, A.A. Bakun, A.A. Budza, V.V. Chaldyshev, Yu.A. Kovalenko, P.S. Kop'ev, R.N. Kutt, B.Ya. Meltser, S.S. Ruvimov, S.V. Shaposhnikov, L.M. Sorokin, V.M. Ustinov. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 347 (1993).

Редактор Т.А.Полянская

Thermodynamic analysis of growth process of $A^{III}B^V$ quaternary compounds: $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ case

A.Yu. Egorov, A.R. Kovsh, A.E. Zhukov, V.M. Ustinov, P.S. Kop'ev

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Thermodynamic analysis method of growth by MBE of $A^{III}B^V$ quaternary compounds with two group V elements is proposed. This method allows determination of the growth conditions so that compounds of certain composition could be obtained. On a basis of this technique the thermodynamic analysis of growth of $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ and GaP_yAs_{1-y} alloys is carried out.