

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕННЫХ СЛОЕВ GaInNAs ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2010 О. П. Чикалова-Лузина¹, В. М. Вяткин²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет («ЛЭТИ»),
ул. Профессора Попова 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 14.10.2009 г.

Аннотация. Построена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии четверных твердых растворов III-III'-V-V' на решеточно-рассогласованных подложках на примере $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$. На основании развитой модели проанализировано встраивание атомарного азота в напряженные гетерослои $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/GaAs$ в зависимости от таких параметров роста как температура и скорость роста, внешний поток мышьяка, а так же от содержания индия в слое. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия молекулярно-лучевой эпитаксии напряженных гетерослоев GaInNAs/GaAs, используемых при создании длинноволновых излучателей.

Ключевые слова: гетероструктуры, МПЭ, термодинамический анализ, четверные нитриды, GaInNAs.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию процессов формирования гетероструктур GaInNAs/GaAs вызван возможностью создания излучателей в телекоммуникационной области длин волн 1,3—1,55 мкм с активной областью на базе GaInNAs/GaAs квантовых ям [1, 2]. Достижение высокого кристаллического качества нанослоев и заданной длины волны излучения требует оптимизации условий их формирования. Кинетическая модель роста GaInNAs при молекулярно-лучевой эпитаксии была построена в работе [3].

Однако кинетический подход не позволяет установить связь параметров роста и состава растущего слоя, определяющего длину волны излучения, в аналитическом виде. Аналитическое описание формирования эпитаксиальных слоев, обеспечивающее возможность прецизионного управления параметрами роста для достижения заданной длины волны излучения, требует термодинамического подхода. В этой работе построена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) четверных твердых растворов со смешением на подрешетках элементов III и V групп (III-III'-V-V') на решеточно-рассогласованных подложках, представляющая обобщение развитой ранее [4] термодинамической

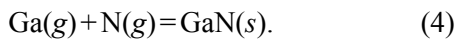
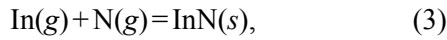
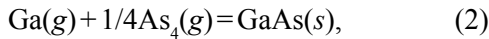
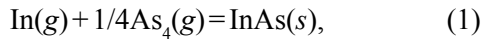
модели МПЭ роста напряженных слоев тройных III-V твердых растворов. На основании представленной здесь модели рассчитано содержание азота в напряженных слоях $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/GaAs$, выращенных методом МПЭ с использованием атомарного азота, в зависимости от таких внешних параметров, как температура роста, скорость роста, поток мышьяка к поверхности растущего слоя, а также от заданной концентрации индия в растущем слое. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия молекулярно-лучевой эпитаксии напряженных гетерослоев GaInNAs/GaAs для достижения требуемого оптического качества.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Базовыми параметрами термодинамических моделей молекулярно-пучковой эпитаксии являются температура подложки, рассматриваемая как температура системы, и равновесные парциальные давления, которые представляют потоки соответствующих атомов и молекул, покидающих поверхность растущего слоя.

Четверной твердый раствор $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ может рассматриваться как регулярная смесь четырех бинарных соединений GaN, GaAs, InN и InAs в соответствующих пропорциях.

Химические реакции, управляющие ростом слоя $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ и испарением главных элементов с его поверхности, в случае атомарного азота имеют вид:



Здесь g и s относятся к газовой и твердой фазе, соответственно. Соотношение между равновесными парциальными давлениями компонент газовой фазы P_i и активностями соответствующих бинаров в четверном твердом растворе α_i устанавливаются законом действующих масс. На начальной стадии гетероэпитаксиального роста $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ на решеточно-рассогласованной решетке, когда упругая релаксация еще не произошла, уравнения действующих масс может быть записано как:

$$P_{Ga}P_N = \gamma_{GaN} \alpha_{GaN} K_{GaN}, \quad (5)$$

$$P_{Ga}(P_{As_4})^{1/4} = \gamma_{GaAs} \alpha_{GaAs} K_{GaAs}, \quad (6)$$

$$P_{In}(P_{As_4})^{1/4} = \gamma_{InAs} \alpha_{InAs} K_{InAs}, \quad (7)$$

$$P_{In}P_N = \gamma_{InN} \alpha_{InN} K_{InN}, \quad (8)$$

где K_i — обратные константы равновесия реакций, γ_i происходят из определяемого напряжением дополнительного вклада в свободную энергию Гиббса и могут быть получены в виде [5]:

$$\gamma_i = \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left[\frac{\sigma}{r_0^2} (r - r_0) (2r_i - r - r_0) \right] \right\}, \quad (9)$$

где $\sigma = 2C[(1+\nu)/(1-\nu)]V_m$, $C = 1/2 C_{44}$ — модуль сдвига, $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$ — отношение Пуассона, C_{44}, C_{11}, C_{12} — коэффициенты упругости четверного твердого раствора, V_m — молярный объем подложки; r, r_0, r_i — постоянные решетки ненапряженного слоя четверного раствора, подложки и соответствующего бинарного соединения. Постоянная решетки ненапряженного слоя четверного раствора и его коэффициенты упругости определяются законом Вегарда из постоянных решетки и коэффициентов упругости GaN, GaAs, InN и InAs.

В приближении регулярных растворов активности бинарных соединений в четверном твердом растворе со смешением как на подрешетке элементов III группы, так и на подрешетке элементов V группы могут быть выражены через параметры взаимодействия бинарных соединений в соответствующем тройном твердом растворе и молярные доли элементов в четверном растворе [6]. В случае

$Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ активности бинарных соединений α_i имеют вид:

$$kT \ln \alpha_{InAs} = kT \ln [(1-x)(1-y)] + [ya_1 + (1-y)a_2]x^2 + [xa_3 + (1-x)a_4]y^2 - [a_c - (1-x)(a_2 - a_1) - (1-y)(a_4 - a_3)]xy, \quad (10)$$

$$kT \ln \alpha_{GaN} = kT \ln xy + [ya_1 + (1-y)a_2](1-x)^2 + [xa_3 + (1-x)a_4](1-y)^2 - [a_c + x(a_2 - a_1) + y(a_4 - a_3)](1-x)(1-y), \quad (11)$$

$$kT \ln \alpha_{InN} = kT \ln [(1-x)y] + [ya_1 + (1-y)a_2]x^2 + [xa_3 + (1-x)a_4](1-y)^2 + [a_c - (1-x)(a_2 - a_1) + y(a_4 - a_3)]x(1-y), \quad (12)$$

$$kT \ln \alpha_{GaAs} = kT \ln [x(1-y)] + [ya_1 + (1-y)a_2](1-x)^2 + [xa_3 + (1-x)a_4]y^2 + [a_c + x(a_2 - a_1) - (1-y)(a_4 - a_3)](1-x)y, \quad (13)$$

где a_1 — параметр взаимодействия GaN и InN в тройном твердом растворе GaInN, a_2, a_3, a_4 — параметр взаимодействия GaAs и InAs в GaInAs, GaAs и GaN в GaAsN, InAs и InN в InAsN, соответственно.

Из закона сохранения массы следует уравнение:

$$F_{Ga}^0 - F_{Ga} + F_{In}^0 - F_{In} = F_N^0 - F_N + 4(F_{As_4}^0 - F_{As_4}). \quad (14)$$

Здесь F_i^0 — потоки веществ III и V групп, поступающие на поверхность растущего слоя, и F_i — переиспаренные потоки, потоки связаны с соответствующими равновесными парциальными давлениями соотношениями:

$$F_i^0 = P_i^0 (2\pi m_i kT)^{-1/2} \quad (15)$$

$$\text{и } F_i = P_i (2\pi m_i kT)^{-1/2}, \quad (16)$$

где m_i — масса атома или молекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании построенной модели (уравнения (1—16)) проанализировано встраивания атомарного азота при молекулярно-пучковой эпитаксии $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ на подложке GaAs в зависимости от таких параметров роста, как температура роста, скорость роста, поток мышьяка к поверхности растущего слоя, а также от заданной концентрации индия в слое. Рост предполагается псевдоморфным.

Численные расчеты выполнены для используемых практически температур роста T и поступающих на поверхность растущего слоя потоков F_i^0 . Значения обратных констант равновесия для реакций (1) и (2) взяты из работы [7], для реакций (3) и (4) рассчитаны из свободных энергий реакций, приведенных в работе [8]. Используются следующие значения параметров взаимодействия бинарных соединений в соответствующем тройном твердом растворе: $a_1 = 2,93 \cdot 10^4$ Дж/моль [9], $a_2 = 1,26 \cdot 10^4$ Дж/моль [10] и $a_3 = 1,81 \cdot 10^5$ Дж/моль, $a_4 = 1,22 \cdot 10^5$ Дж/моль, рассчитанные на основании DLP модели [11]. Необходимые для расчетов значения коэффициентов упругости и постоянных решетки для бинарных соединений GaAs и InAs взяты из [12], для GaN и InN — из [13].

На рис. 1а представлена концентрация азота в слое $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$, рассчитанная для области температур роста $400 - 500^\circ\text{C}$. Видно, что в этой области концентрация встроенного азота не зависит от температуры роста, что совпадает с результатами расчета на основании кинетической модели и экспериментальными данными, представленными в работе [3]. Экспериментально было установлено, что оптимальные температуры роста находятся в интервале $440 - 470^\circ\text{C}$ [3, 14], так как увеличение температуры роста выше чем 470°C и ее уменьшение ниже чем 440°C приводит к уменьшению эффективности излучательной рекомбинации из-за деградации кристаллического качества.

Рис. 1б показывает рассчитанную зависимость концентрации азота в эпитаксиальном слое от обратной скорости роста. Так как в рассматриваемой области температур переиспарение (то есть равно-

весные парциальные давления) индия и галлия пренебрежимо малы, скорость роста определяется суммой их падающих потоков F_{In}^0 и F_{Ga}^0 . Обратно пропорциональная зависимость концентрации азота от скорости роста может быть объяснена равенством единице коэффициента прилипания азота.

Концентрация встроенного азота в зависимости от концентрации индия в эпитаксиальном слое была определена со следующими значениями параметров роста: $T = 450^\circ\text{C}$, постоянная скорость роста $V = 1 \text{ ML/c}$ постоянный падающий поток атомов азота $F_{\text{N}}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, и падающий поток молекул мышьяка $F_{\text{As}_4}^0 = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. В рассмотренной области концентраций индия от 0.10 до 0.35 концентрация встроенного азота не изменяется при том, что изменение постоянной решетки из-за измерения концентраций индия и галлия ведет к изменению напряжения в слое. Следовательно, напряжение не оказывает заметного влияния на внедрение азота в исследованной области состава. Зависимость концентрации азота в слое $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ от эквивалентного давления падающего потока мышьяка рассчитана в области $(0.7 - 3.2) \cdot 10^{-5}$ мбар для $T = 450^\circ\text{C}$ постоянной скорости роста $V = 1 \text{ ML/c}$, и для постоянного падающего потока атомов азота $F_{\text{N}}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Получено, что концентрация азота не зависит от эквивалентного давления. Независимость внедрения азота от концентрации индия в растущем слое и от эквивалентного давления падающего потока мышьяка свидетельствует о том, что атомы N имеют постоянный коэффициент прилипания при рассмотренных параметрах роста.

Таким образом, при параметрах роста, принятых в рассмотрении, содержание азота в напряжен-

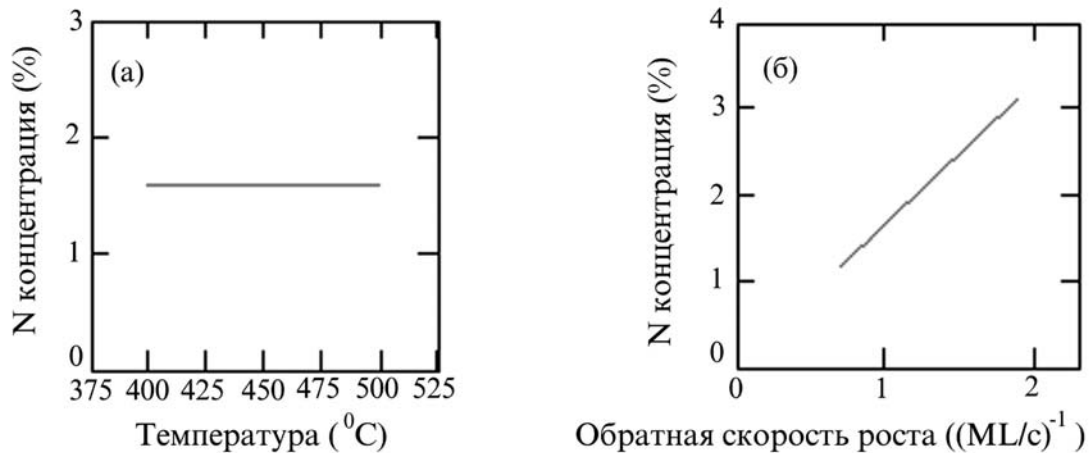


Рис 1. Температурная зависимость концентрации азота в слое $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ при скорости роста $V = 1 \text{ ML/c}$, $F_{\text{N}}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $F_{\text{As}_4}^0 = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (а); зависимость концентрации азота в слое $\text{Ga}_{0,75}\text{In}_{0,25}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ от обратной скорости роста при температуре роста $T = 450^\circ\text{C}$, $F_{\text{N}}^0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $F_{\text{As}_4}^0 = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (б)

ном слое $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ определяется потоком атомов N, поступающем на поверхность растущего слоя, и скоростью роста. Все полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [3].

Внедрение азота в отрелаксировавший ненапряженный слой GaInNAs при таких же параметрах молекулярно-лучевой эпитаксии рассмотрено в работе [15]. Сравнение результатов расчетов, выполненных в работе [15], с полученными здесь результатами подтверждает, что напряжение не влияет заметно на встраивание атомарного азота в гетерослой $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ с высоким содержанием индия и низким содержанием азота, используемых при изготовлении длинноволновых излучателей.

Известно, что длина волны излучения $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ сильно зависит от содержания N и In [16, 17]. Возможность прецизионного контроля состава напряженных слоев при молекулярно-лучевой эпитаксии, предоставляемая разработанной здесь моделью, важен для создания излучателей с активной областью на базе GaInNAs/GaAs квантовых ям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена термодинамическая модель молекулярно-пучковой эпитаксии четверных твердых растворов со смешением как на подрешетке элементов III группы, так и на подрешетке элементов V группы (III-III'-V-V') на решеточно-рассогласованных подложках на примере GaInNAs. На основании этой модели рассчитано содержание азота в напряженных слоях $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием атомарного азота, в зависимости от таких внешних параметров как температура роста, скорость роста, поток мышьяка к поверхности растущего слоя, а также от заданной концентрации индия в растущем слое. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия молекулярно-лучевой эпитаксии напряженных гетерослоев $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$, используемых при создании длинноволновых излучателей.

Развитая здесь модель может быть использована для анализа молекулярно-пучковой эпитаксии напряженных слоев других III-III'-V-V' соединений, таких как GaInPAs, GaInNP.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Леденцову за инициирование этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris J. S. // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. V. 17. № 8. P. 880.
2. Крыжановская Н. В., Егоров А. Ю., Мамутин В. В. и др. // *ФТП.* 2005. Т. 39. № 8. С. 735.
3. Pan Z., Li L. H., Zhang W. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 2. № 8. P. 214.
4. Chikalova-Luzina O. P., Ledentsov N. N. // *Surf. Sci. and Nanotech.* 2006. V. 4. № 1. P. 53.
5. Nagory R. E., Pollack M. A., Beebe E. D. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1978. V. 125. № 7. P. 1053.
6. Jordan A. S. and Ilegems M. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1975. V. 36. № 1. P. 329.
7. Tateno K., Amano C. // *J. Electronics Materials.* 1999. V. 28. № 1. P. 63.
8. Koukitu A. and Seki H. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. Part 2. № 6B. P. L 750.
9. Koukitu A., Kumagai Y., and Seki H. // *J. Cryst. Growth.* 2000. V. 221. № 1. P. 743.
10. Panish M. B. and Ilegems M. // in *Progress in Solid State Chemistry.* Pergamon. Oxford. 1972. V. 7. P. 39.
11. Stringfellow G. B. // *J. Cryst. Growth.* 1974. V. 27. № 1. P. 21.
12. Handbook Series of Semiconductors Parameters V. 1 / Edited by M. Levinstein, S. Rumyantsev, M. Shur. Singapore — New Jersey — London — Hong Kong. World Sci. Co. 1966. P. 77, 100, 147, 165.
13. Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices. V. 7. GaN and Related Materials. / Edited by S.J. Pearton. Gordon and Breach Science Publisher. Singapore. 2000. P. 147.
14. Egorov. F. Yu., Bernclau D., Borchert B. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2001. V. 227—228. № 1. P. 545.
15. Chikalova-Luzina O. // подготовлено к публикации.
16. Zhukov A. E., Kovsh A. R., Semenova E. S. et al. // *Semiconductors.* 2002. V. 36. № 7. P. 899.
17. Cheah W. K., Fan W.J., Yoon S. F., et al. // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 275 № 1. P. 440.

Чикалова-Лузина О. П. — к.ф.-м.н., Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: o_chikalova@mail.ru

Вяткин В. М. — к.ф.-м.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет («ЛЭТИ»); e-mail: vadim.vyatkin@gmail.com

Chikalova-Luzina O. P. — PhD, Ioffe Physical Technical Institute RAS; e-mail: o_chikalova@mail.ru

Vyatkin V. M. — PhD, associate professor, Saint Petersburg State Electrotechnical University ("LETI"); e-mail: vadim.vyatkin@gmail.com