

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА ТРОЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Т.Г. МАМЕДОВ, Т.С. МАМЕДОВ, Б.Г. ГАДЖИЕВ, М. ШИРИНОВ, М.Ю. СЕИДОВ

Институт Физики АН Азербайджана,
370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33

Проведен анализ кинетических параметров эпитаксиального роста тройных кристаллов с участием свободных атомов в условиях электромагнитного облучения. Показано, что существует оптимальная область интенсивности излучения, обеспечивающая высокое качество выращенных слоев.

Для разработки воспроизводимой технологии управления составом, структурой и свойствами материалов, программированного выращивания эпитаксиальных слоев необходимо получение количественных результатов корреляции между технологическими параметрами эпитаксии и свойствами полученных пленок. В основе количественного анализа кинетики роста тройных кристаллов, с учетом дефектов структуры, лежат модели кластерообразования и упорядочения, рассмотренные на примере образования кластеров и пор из пересыщенного раствора вакансий [1] и образования решетки пор [2]. Уравнения для роста кристаллов и эпитаксиальных слоев являются модификацией уравнений роста кластеров и могут быть записаны с учетом факторов, влияющих на структуру, состав и свойства кристаллов и эпитаксиальных пленок: температуры роста, степени пресыщения, скорости потока частиц и состава газовой фазы.

В данной работе рассматривается рост тройного кристалла в условиях электромагнитного облучения газовой фазы, когда образуются свободные атомы [3]. В отличие от реакций между молекулами, реакции с участием свободных атомов носят безбарьерный характер: на поверхности растущего слоя происходит процесс присоединения свободных атомов, их отрыв и миграция по поверхности с последующим встраиванием в ступень или излом.

Количество свободных атомов определяется соотношением [4]:

$$\xi \alpha I_{\text{УФ}} - \langle \sigma_{\text{рек.}} \mathcal{G} \rangle N_A N_B N_C = -D_{ABC} \frac{d^2 N_{ABC}}{2} \quad (1)$$

где α - коэффициент поглощения для УФ-излучения с $E > E_{\text{дисс.}}$ и интенсивностью $I_{\text{УФ}}$, σ - сечение рекомбинации, N_A, N_B и N_C - концентрации свободных атомов, ξ - эффективность преобразования УФ квантов в свободные атомы, D_{ABC} - коэффициент диффузии.

Характер зависимости увеличения скорости роста с возрастанием интенсивности излучения соответствует экспериментальной кривой рис. Это означает, что в исчезновении свободных атомов в условиях эксперимента основную роль играет процесс рекомбинации. Для $I_{\text{УФ}} \sim 10$ Вт/см² при $\sigma_{\text{рек.}} \sim 10$ Вт/см² скорости роста $\mathcal{G} \sim 2 \cdot 10^4$ см/сек и эффективности преобразования УФ квантов в свободные атомы $\xi \sim 0,1$ имеем $N_{ABC} \sim 10^{13}$ см⁻³, что составляет 1% от плотности газовой фазы. Таким образом, если свободные атомы составляют ~1% от числа молекул в

газовой фазе, рост эпитаксиальных слоев за их счет становится определяющим.

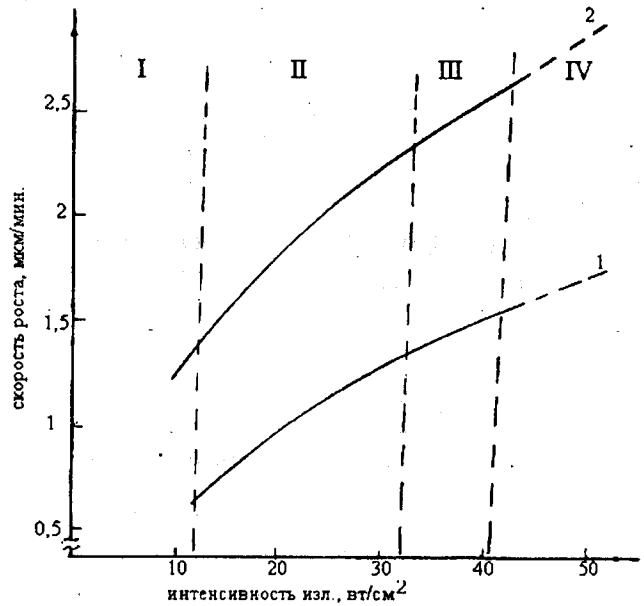


Рис. Зависимость скорости роста эпитаксиальных слоев теллурида свинца (кривая 1) и теллурида ртути (кривая 2) от интенсивности УФ-излучения. I, III – режимы поликристаллического роста; II- режим монокристаллического роста; IV- режим неконтролируемого роста.

Зависимость кинетических коэффициентов K_a^+ от потенциалов взаимодействия $U_{AA}, U_{BB}, U_{CC}, U_{AB}, U_{AC}, U_{BC}$ и концентраций C_A, C_B и C_C компонент A, B и C в газовой фазе, согласно [5], можно представить в виде:

$$K_a^+ = \frac{I_a \omega}{d}, K_a^- = \frac{I_a^{th} \omega}{d} \exp\left[\frac{2U_{ABC} - E(L)}{kT}\right] \quad (2)$$

Потоки I_a, I_a^{th} частиц сорта α к поверхности и от поверхности на единицу площади и в единицу времени равны:

$$I_a = \frac{\mathcal{G} C_a d}{4\omega}, I_a^{th} = \frac{\mathcal{G} C_a d}{4\omega} \exp\left(\frac{\Delta\mu_a}{kT}\right)$$

Здесь ω - объем элементарной ячейки, d - параметр решетки, \mathcal{G} - частота колебаний частиц сорта α , $\Delta\mu_a$ - из-

менение химического потенциала компоненты α . Величина $E(L)$ в (2) характеризует энергию частицы сорта α на поверхности твердой фазы и в приближении ближайших соседей равна

$$E_{\alpha} = \sum L_i U_{\alpha i}$$

где L_i - число ближайших соседей. Уравнение для концентраций C_A, C_B и C_C в квазистационарном приближении имеет вид:

$$K = \mu_R (D_A + D_B + D_C) C_A C_B C_C + D_{ABC} \frac{d^2 C_{ABC}}{dx^2}$$

Здесь K - скорость образования свободных атомов, μ - коэффициент рекомбинации, $D - d^2 \vartheta_{\alpha} \exp(Q_{\alpha}/kT)$ - коэффициент диффузии компоненты α , Q_{α} - энергия активации диффузии, ϑ_{α} - частота перескока. С помощью приведенных соотношений можно моделировать слоистый рост бинарных и тройных кристаллов в условиях электромагнитного облучения. Однако, при отсутствии изломов и ступеней на поверхности требуется анализ ситуации при возникновении и росте двумерных зародышей на поверхности роста эпитаксиальных пленок.

Анализ роста тройных кластеров необходим и при рассмотрении процесса конденсации пленок из газовой фазы существенно нестехиометрического состава. Как показали эксперименты, проведенные нами в случае режима неконтролируемого роста (см. рис.) в результате осаждения избыточного компонента и чрезмерно большого числа свободных атомов могут образовываться хлопья, преципитаты, вторая фаза и кластеры. Кроме того, наблюдалось заметное изменение скорости роста и морфологии пленок. Кинетика образования и роста однокомпонентных кластеров подробно изложена в [2]. Ниже рассматриваются тройные кластеры, состоящие из компонент A, B и C . Состояние зародышей новой фазы, образующихся к моменту времени t , будем характеризовать функцией распределения $f(n_A n_B n_C t)$, где n_A, n_B и n_C число атомов A, B, C в кластере.

Если рассматривать образование преципитатов, т.е. моделировать зародыши как сферические образования, то кинетические коэффициенты имеют вид:

$$\begin{aligned} K_{\alpha}^{+} &= \Delta_{\alpha} z_{\alpha} n^{2/3}, \\ K_{\alpha}^{-} &= n_{\alpha} z_{\alpha} n^{-1/3} \exp[\varepsilon/(n+1)^{1/3}], \\ z_{\alpha} &= P_{\alpha}^{th} (2\pi m_{\alpha} kT)^{-1/2} (4\pi)^{1/3} (3\omega)^{2/3}, \\ \varepsilon &= \frac{2}{3} (4\pi)^{1/3} (3\omega)^{2/3} \gamma/kT, \\ n &= n_A + n_B + n_C \end{aligned} \quad (3)$$

здесь K_{α}^{\pm} ($\alpha \sim A, B, C$) - вероятности присоединения и отрыва компонент α , $\Delta_{\alpha} = P_{\alpha}/P_{\alpha}^{th}$ - пресыщение компонент α в газовой фазе; P_{α} и P_{α}^{th} - реальное и равно-

весное давления компонент α ; m_{α} - масса частиц сорта α ; γ - коэффициент поверхностного натяжения; kT - фактор Больцмана.

Для процесса формирования двумерных зародышей на растущей грани кристалла кинетические коэффициенты могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} K_{\alpha}^{+} &= \Delta_{\alpha} z_{\alpha} n^{1/2}, \\ K_{\alpha}^{-} &= n_{\alpha} z_{\alpha} n^{-1/2} \exp[\varepsilon'/(n+1)^{1/2}], \\ z_{\alpha} &= P_{\alpha}^{th} (2\pi m_{\alpha} kT)^{-1/2} 2\pi(\omega/4\pi)^{1/2}, \\ \varepsilon &= \pi^{1/2} (\omega/d)^{1/2} \vartheta/kT \end{aligned} \quad (4)$$

Для чисел n_A, n_B, n_C и полного числа $n = n_A + n_B + n_C$ справедливы соотношения:

$$\frac{dn_{\alpha}}{dt} = K_{\alpha}^{+}(n) - K_{\alpha}^{-}(n), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= K_A^{+}(n) - K_A^{-}(n) + K_B^{+}(n) - \\ &- K_B^{-}(n) + K_C^{+}(n) - K_C^{-}(n) \end{aligned} \quad (6)$$

Полученную систему уравнений необходимо дополнить уравнением баланса для концентраций компонент A, B, C в газовой фазе (C_A, C_B, C_C)

$$\frac{dC_{\alpha}}{dt} + \frac{4\pi\omega}{3} \int_0^{\infty} f(n, t) I_{\alpha n} dn = 0 \quad (7)$$

$$I_{\alpha n} = \omega^{-1} [K_{\alpha}^{+}(n) - K_{\alpha}^{-}(n)]$$

где $I_{\alpha n}$ - плотность потоков компонент α на подложку. Из формул (3) и (4) следует, что зависимости $K_{\alpha}^{\pm}(n_A, n_B, n_C)$ носят сложный характер

$$\begin{aligned} K_{\alpha}^{+} &\sim n^{2/3}, n^{1/2}; K_{\alpha}^{-} \sim (n_{\alpha}/\sqrt[3]{n}) \exp[\varepsilon/(n+1)^{1/3}] \\ &\sim (n_{\alpha}/\sqrt{n}) \exp[\varepsilon/\sqrt{n+1}] \end{aligned}$$

Соответственно уравнения (3-7) являются нелинейными. Аналогичная система нелинейных уравнений была использована в [2] при изучении процесса упорядочения вакансионных пор в условиях облучения.

Для учета влияния нестехиометрии газовой фазы на кинетику эпитаксии тройных кристаллов целесообразно ввести в систему (3-7) параметр γ_{α} , характеризующий избыток того или иного компонента по сравнению со стехиометрическим составом:

$$\gamma_{\alpha} = [dn_{\alpha}/dt + dn_{\alpha}^s/dt]/dn/dt \quad (8)$$

где $dn_{\alpha}/dt, dn_{\alpha}^s/dt$ - скорости роста при конденсации из газовой фазы нестехиометрического и стехиометрического состава соответственно. С учетом параметра γ_{α} система уравнений может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} dn_A/dt &= K_A^+(n) - K_A^-(n), \\ dn_B/dt &= (\gamma_B - 1)^{-1} [K_B^+(n) - K_B^-(n)], \\ dn_C/dt &= (\gamma_C - 1)^{-1} [K_C^+(n) - K_C^-(n)], \\ dn/dt &= dn_A/dt + dn_B/dt + dn_C/dt \end{aligned} \quad (9)$$

Из системы (9) следует, что скорость конденсации максимальна при $\gamma_B \sim 2$ (т.е. при стехиометрическом составе газовой фазы) и уменьшается с ростом γ_B . Это вывод согласуется с нашими экспериментальными данными по выращиванию эпитаксиальных пленок теллурида свинца, ртути и теллурида свинца-олова в условиях фотостимулированной эпитаксии. В процессе конденсации избыточные компоненты (в наших экспериментах это теллур) выпадают в виде преципитатов, которые явились эффективными центрами безызлучательной рекомбинации в теллуриде свинца-олова [6]. Оценка критических размеров этих преципитатов согласно (9) дает:

$$n_{*B}^{1/3} = \varepsilon / \ln(\Delta_A / \Delta_B) \quad (10)$$

Преципитаты с размером $n_B < n_{*B}$ имеют тенденцию к испарению, а преципитаты с размером $n_B > n_{*B}$ - к росту. Увеличение концентрации C_B компоненты В и равновесного давления P_B^{th} приводят к уменьшению критического размера n_{*B} . Равновесное число критических преципитатов можно определить формулой

$$N_{n_{*B}} \approx C_B \exp[-\Delta G(n_{*B}) / kT],$$

где C - число атомов компоненты в единице объема, $\Delta G(n_{*B})$ - высота энергетического барьера образования критических устойчивых преципитатов. Критический размер преципитатов и величина $\Delta G(n_{*B})$, зависят от пересыщений, равновесного давления компонент А, В и С, коэффициента поверхностного натяжения и температуры:

$$\Delta G(n_{*B}) / kT = \varepsilon^2 / 2 \ln^2(\Delta_B / \Delta_A)$$

При избытке концентраций одной из компонент в другой подрешетке возникают термодинамические равновесные вакансии. Если N_B^{th} - равновесная концентрация вакансий в подрешетке В то выражение $N_A / N_B N_B^{th}$ будет определять величину пересыщения вакансий. При $N_A / N_B N_B^{th} \gg 1$ в подрешетке В возможно образование пор, критический размер которых равен

$$n_{*B}^{1/3} = \varepsilon / \ln(N_A N_C / N_B)$$

Таким образом, рассмотренный выше аппарат носит достаточно общий характер и позволяет вычислять основные величины, характеризующие эпитаксиальный рост тройных кристаллов, в том числе образование двумерных зародышей и может быть использован для изучения образования дефектов типа дислокаций, дислокационных петель, междоузельных атомов, преципитатов, кластеров и пор.

- [1] Ф.Х.Мирзоев, Е.Н.Фетисов, Л.А.Шелепин. М., Наука, Труды ФИАН, 1987, 177, с.99-120.
 [2] Ф.Х.Мирзоев, Е.Н.Фетисов, Л.А.Шелепин. М., Наука, Труды ФИАН, 1987, 177, с.120-132.
 [3] Г.А.Калюжная, Т.С.Мамедов, В.Г.Кожухов, Н.Н.Сентюрина. Краткие сообщения по физике. 1982, №2, с.40-45.

- [4] Г.М.Гуро, Г.А.Калюжная, Т.С.Мамедов, Л.А.Шелепин. ЖЭТФ, 1970, т.77, в.6(12), с.2366-2375.
 [5] Л.Н.Александров. М., Наука, 1985, 225с.
 [6] Г.А.Калюжная, Т.С.Мамедов, К.В.Киселева, А.Д.Бристов. Известия АН СССР серия Неор.мат., 1979, с.231-235.

T.Q. Məmmədov, T.S. Məmmədov, B.Q. Hacıyev, M. Şirinov, M.Y. Seyidov

ELEKTROMAQNİT ŞÜASININ TƏ'SİRİ ŞƏRAİTİNDƏ ÜÇQAT KRİSTALLARIN EPİTAKSİAL TƏBƏQƏLƏRİN GÖYƏRMƏ KİNETİKASININ MODELƏŞDİRİLMƏSİ

Bu məqalədə üç qat kristalların elektromaqnit şüasının tə'siri altında sərbəst atomların iştirakı ilə göyərdilməsi prosesinin kinetik parametrləri analiz edilmişdir.

Yüksək keyfiyyətə malik epitaksial təbəqələrinin göyərdilməsindən şüanın intensivliyinin optimal həddi göstərilmişdir.

T.G. Mamedov, T.S. Mamedov, B.G. Gadjev, M. Shirinov, M.Yu.Seidov

THE KINETICS SIMULATION OF EPITAXIAL TERNARY CRYSTAL GROWTH UNDER CONDITIONS OF ELECTROMAGNETIC IRRADIATION

The analysis of kinetic parameters of epitaxial ternary crystal growth with the participation of free atoms under conditions of electromagnetic irradiation is carried out. It is shown, that the optimum region of the radiation intensity providing the high quality of grown layers exists.