

МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ НА ВИЦИНАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ (001): КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА В АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

*М. А. Путьято**, *Е. А. Емельянов*, *М. О. Петрушков*, *А. В. Васев*, *Б. Р. Семягин*,
В. В. Преображенский

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 12 февраля 2022 г.,
после переработки 12 апреля 2023 г.
Принята к публикации 12 апреля 2023 г.

Предложена кинетическая модель процесса формирования состава в анионной подрешетке твердого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ при молекулярно-лучевой эпитаксии на вицинальной поверхности (001) с использованием потоков молекул As_2 и P_2 . В основу модели положен двумерно-слоевой механизм роста, при котором террасы, имеющие реконструированную поверхность, последовательно достраиваются в областях роста, локализованных в изломах ступеней. Рассмотрены элементарные процессы массопереноса в областях роста, на поверхности террас, а также на их краях. Путем сравнения расчетных значений x с экспериментальными данными определены кинетические константы модели. Включение в рассмотрение обменных процессов в анионном слое на поверхности и краях террас вне областей роста позволило объяснить влияние температуры подложки, скорости роста и величины угла отклонения поверхности подложки от грани (001) на состав твердого раствора в подрешетке элементов пятой группы.

DOI: 10.31857/S0044451024010061

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ являются материалами зонной инженерии с широким спектром возможных применений. На их основе создаются приборные гетероструктуры и объекты для фундаментальных исследований. Одним из основных способов формирования тонкопленочных гетероструктур на основе твердых растворов соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). В случае выращивания данным методом слоев твердых растворов замещения по пятой группе возникают сложности, обусловленные тем, что состав в анионной подрешетке зависит от температуры подложки T_s , плотности молекулярных потоков, скорости роста V_g , ориентации и сверхструктурного состояния поверхности, а также мо-

лекулярной формы элементов пятой группы. Этими же параметрами контролируются свойства и качество эпитаксиальных слоев и гетеропереходов. Поэтому приходится согласовывать условия роста, необходимые для формирования заданного состава, с условиями роста, которые обеспечивают требуемые структурные, электрофизические и оптические свойства слоев твердого раствора. Для выращивания методом МЛЭ гетероструктур на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ используются преимущественно подложки с малым углом отклонения от сингулярной грани (001) ($\alpha \leq 0.5^\circ$). Это обусловлено физико-химическими и технологическими свойствами данной поверхности. Но в ряде случаев для подавления процессов сегрегации и развития морфологии (шероховатости) поверхности используют подложки, отклоненные к грани (111) на угол более 2° [1, 2]. Также в настоящее время активно ведутся поисковые работы, направленные на создание технологии выращивания эпитаксиальных гетероструктур на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ на подложках $\text{Si}(001)$.

* E-mail: e2a@isp.nsc.ru

Интерес к этой теме обусловлен перспективностью монолитной интеграции оптоэлектронной элементной базы $A^{III}B^V$ и кремниевой электроники. По ряду причин эпитаксия $A^{III}B^V$ на Si выполняется, в том числе, на подложках, отклоненных от грани (001) к (111) на 2° и более [3]. В работе [4] представлены результаты исследования влияния разориентации подложки на состав пленок $GaAs_{1-x}Sb_x$ (001). Было показано, что состав твердого раствора зависит от величины угла разориентации, который является одним из параметров роста, влияющих как на свойства эпитаксиальных слоев, так и на процесс формирования состава твердых растворов в подрешетке пятой группы.

Оптимизация работ по выбору условий выращивания слоев твердых растворов замещения по пятой группе с заданными составом и свойствами является одной из задач развития методологической базы технологии выращивания гетероструктур методом МЛЭ. Определение значений потоков молекул элементов пятой группы, обеспечивающих требуемый состав твердых растворов в выбранных условиях роста, выполняется опытным путем. С этой целью выращиваются тестовые образцы, определяется их состав и при необходимости проводится коррекция значений молекулярных потоков. Такой подход вполне точен и надежен, но трудоемок и дорогостоящ. Поэтому необходимо иметь возможность выполнять априори оценку состава твердого раствора в подрешетке пятой группы в зависимости от условий роста. Создать такую методику можно на основе моделей, в которых рассматривается баланс процессов массопереноса при условии сохранения стехиометрии соединения.

Процесс МЛЭ материалов $A^{III}B^V$ осуществляется в неравновесных условиях, тем не менее построение подобных моделей возможно с использованием как кинетического [5–15], так и термодинамического [16–21] подходов. Хотелось бы отметить, что эти способы теоретического рассмотрения ростовых процессов не являются конкурирующими. Их выбор обуславливается целями и задачами проводимого исследования. Области применимости термодинамического подхода, основанного на уравнениях действующих масс в сочетании с сохранением массы взаимодействующих элементов, обсуждаются в обзорной работе [19]. Привлекательность кинетического подхода обусловлена возможностью проведения теоретических исследований на уровне элементарных процессов массопереноса, протекающих на поверхности роста [12]. Кинетические модели в совокупности с экспериментальными данными позво-

ляют анализировать адекватность предположений о механизмах поверхностных процессов при МЛЭ. Достоверность такого анализа, а также применимость кинетического рассмотрения с целью получения количественных зависимостей в значительной мере определяются объемом и уровнем детализации базы экспериментальных данных. Это обусловлено необходимостью априорного определения множества параметров, которые могут быть только приблизительно оценены из первых принципов. В этой связи востребованы относительно простые кинетические модели, включающие минимальное количество параметров. Они строятся на допущении, что при росте устанавливается стационарное соответствие между процессами массопереноса, составом поверхности и составом объема пленки. При этом явных предположений о механизмах установления стационарных значений составов не делается [11].

К сожалению, непротиворечиво объяснить совокупность представленных в литературных источниках экспериментальных данных в рамках какой-либо одной из имеющихся простых кинетических моделей затруднительно [15]. В работе [15] нами была предложена кинетическая модель, описывающая процесс формирования состава твердого раствора $A^{III}P_xAs_{1-x}$ (001) в подрешетке пятой группы при МЛЭ из потоков молекул As_2 и P_2 на подложках со значением α менее 0.1° . Она построена на основе анализа экспериментальных данных о влиянии условий эпитаксии на долю фосфора в релаксированных пленках GaP_xAs_{1-x} , AlP_xAs_{1-x} и InP_xAs_{1-x} и включает в себя рассмотрение обменных процессов в анионном слое на поверхности террас вне областей роста. Модель адекватно описывает зависимость x от плотности молекулярных потоков, температуры подложки T_s и стехиометрии поверхности, но она не учитывает влияния величины α на состав в анионной подрешетке твердого раствора. В настоящей статье представлена модель, в которой данное ограничение устранено.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

При построении модели использованы как экспериментальные данные [15], так и вновь полученные данные о влиянии величины угла отклонения подложки от сингулярной грани (001) в направлении [110] на долю фосфора в пленках GaP_xAs_{1-x} . Все образцы были выращены на установке МЛЭ «Штат» из потоков молекул As_2 и P_2 , оснащенной апретурными тигельными источниками элементов третьей группы и двузонными вентильными ис-

точниками мышьяка и фосфора. Контроль температуры подложки T_s осуществлялся по показаниям управляющей термопары нагревателя подложки. Калибровка термопары проводилась для каждого образца по температурам переходов поверхностных сверхструктур (ПС) на GaAs(001) в отсутствие потока мышьяка [22]. Плотности потоков молекул As_2 (J_{As_2}) и P_2 (J_{P_2}) определялись по значениям ионного тока ионизационного манометрического преобразователя, вводимого при измерениях на позицию подложки в прямые потоки веществ [23]. Среднее относительное отклонение от исходно установленного значения потоков для обоих элементов составляло $\delta J \approx \pm 5.5\%$. Плотность потоков атомов Ga (J_{Ga}) определялась по осцилляциям интенсивности зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов на отражение. В работе [15] образцы с пленками твердых растворов GaP_xAs_{1-x} были выращены на подложках GaAs, отклоненных от сингулярной грани (001) на угол α менее 0.1° . Параметры условий роста варьировались в следующих диапазонах: T_s от 400 до $600^\circ C$; V_g от 0.25 до 2.5 мкм/ч; отношение $2J_{As_2}/J_{Ga}$ от 0.5 до 10; отношение $2J_{P_2}/J_{Ga}$ от 1 до 16. Толщина образцов составляла 0.5–1 мкм. Следует отметить, что GaP_xAs_{1-x} не согласован по постоянной решетки с GaAs. Чем больше значение x , тем значительнее рассогласование. При достижении растущей пленкой GaP_xAs_{1-x} критической толщины начинается процесс ее пластической релаксации. В работе [15] все пленки твердых растворов имели толщину, превышающую критическое значение, что обусловило их релаксацию в пределах от 3 до 80% в зависимости от состава и толщины. Малую степень релаксации имели пленки, имеющие рассогласование с GaAs менее 0.65%.

В данной работе эпитаксиальные пленки GaP_xAs_{1-x} толщиной 1 мкм были выращены в одном процессе на шести подложках GaAs, отклоненных от грани (100) в направлении [110] на угол $\alpha = 0.1^\circ, 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 5^\circ, 7^\circ$ при $V_g = 1$ МС/с (монослой в секунду) и $T_s = 500^\circ C$. Образцы исследованы методом рентгеноструктурного анализа, что позволило определить средний по толщине состав твердого раствора.

3. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Модель базируется на следующих представлениях о процессе МЛЭ соединений $A^{III}B^V$ на грани (001). Поверхность эпитаксиального слоя реконструирована. ПС образована хемосорбированными димерами элементов пятой группы (DV). Каждой

ПС соответствует степень покрытия θ димерами DV. Сверхструктура поверхности может содержать дефекты в виде вакансий. Области существования и состояние каждой ПС (состав + дефектность) при росте являются функциями T_s , величины и отношения потоков молекул пятой группы (MV) и атомов третьей группы. Каждая ПС сохраняется в определенных диапазонах условий эпитаксии, которые легко контролируются методом дифракции быстрых электронов на отражение. Молекулы MV и атомы Ga, сталкиваясь с поверхностью, переходят в состояние, обусловленное физической адсорбцией (далее физосорбированное). В этом состоянии они перемещаются по поверхности. Взаимодействие молекул и атомов между собой в физосорбированном слое не рассматривается. Упругое рассеяние частиц при столкновении с поверхностью не учитывается. Атомы Ga из физосорбированного слоя переходят в хемосорбированное состояние только в изломах ступеней, формируя места для хемосорбции молекул MV, которые из физосорбированного состояния могут либо десорбироваться, либо хемосорбироваться в виде димеров (переход $MV \rightarrow DV$). Под действием тепловых колебаний решетки DV способны покинуть хемосорбированные позиции в виде двухатомных молекул. В общем виде данные переходы будут обозначаться как $DV \rightarrow MV$, а в частном — $DAs \rightarrow As_2$ и $DP \rightarrow P_2$. При переходе $DV \rightarrow MV$ в ПС образуются вакансии, которые могут быть заняты в результате хемосорбции молекул как As_2 , так и P_2 (переходы $As_2 \rightarrow DAs$ и $P_2 \rightarrow DP$ соответственно). В данной модели принято, что молекулы, образующиеся при переходе $DV \rightarrow MV$, десорбируются без промежуточной локализации в физосорбированном состоянии.

Вицинальная поверхность (001) террасирована. В модельном приближении ширина w всех террас одинакова и связана с величиной α выражением

$$w = \frac{a_{ss}}{2 \operatorname{tg} \alpha}, \quad (1)$$

где a_{ss} — постоянная кристаллической решетки твердого раствора. На ступенях, ограничивающих террасы, есть изломы (рис. 1). Для упрощения восприятия изображены изломы только с ориентацией $[\bar{1}10]$, но это не влияет на общность дальнейших рассуждений. Механизм образования изломов и статистика их распределения вдоль краев террас в модели не рассматриваются. Ниже будет показано, что важно лишь их наличие. Процесс роста представлен как встраивание атомов третьей и пятой групп в узлы кристаллической решетки в областях роста, ло-

кализованных в изломах ступеней. Анионная подрешетка заполняется как атомами As и P, входящими в состав ПС в виде димеров, так и атомами из молекул As₂ и P₂, которые хемосорбируются непосредственно в области роста. В результате хемосорбции атомов Ga, молекул As₂ и P₂ в области роста формируется новый реконструированный участок поверхности террасы, сдвигающий излом вдоль ступени. Последовательное перемещение изломов обуславливает смещение краев террас в направлении [110] (см. рис. 1). За один проход областей роста край террасы дискретно перемещается в направлении [110] на ширину излома *B*. Ширина излома принята равной размеру элементарной ячейки ПС в направлении [110].

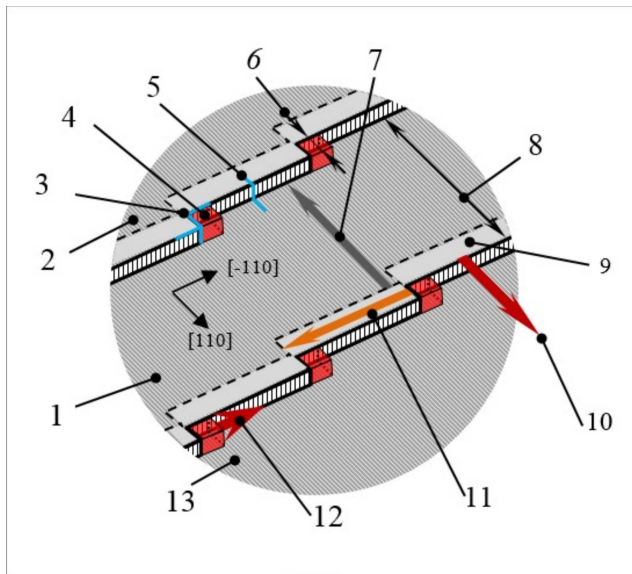


Рис. 1. Схема вицинальной поверхности роста: 1 — поверхность террасы; 2 — поверхность верхней террасы; 3 — излом ступени; 4 — область роста; 5 — ступень; 6 — ширина излома *B*; 7 — градиент x_a (доли атомов фосфора в ПС) на поверхности террас; 8 — ширина террасы *w*; 9 — область влияния края террасы; 10 — направление роста террас; 11 — градиент x_a вдоль краев террас (вдоль ступеней); 12 — направление движения областей роста; 13 — поверхность нижней террасы

Время формирования одного монослоя (τ_m) обратно пропорционально J_{Ga} :

$$\tau_m = \frac{2}{a_{ss}^2 J_{Ga}}. \quad (2)$$

Из логики механизма двумерно-слоевого роста следует, что за время τ_m край террасы, лежащей выше, смещается на расстояние, равное ширине террасы, лежащей ниже. В таком случае период следова-

ния областей роста (время обновления края террасы) описывается выражением

$$\tau = \frac{B\tau_m}{w}. \quad (3)$$

Таким образом, время обновления края террасы τ является функцией τ_m и угла разориентации поверхности подложки и не зависит от плотности и характера распределения изломов вдоль ступеней. Данное заключение позволило предположить, что процессы на краях террас могут быть ответственны за влияние α на долю фосфора x .

Принято во внимание, что при переходе с террасы на террасу происходит сбивка трансляционной симметрии ПС. Это приводит к тому, что свободная энергия краевых элементарных ячеек ПС отличается от свободной энергии ячеек, удаленных от края террасы, что обуславливает различие значений энергии активации переходов $MV \rightarrow DV$ и процессов перехода димеров в молекулярное состояние на краю террасы и ее поверхности. В изломе происходит не просто сбивка трансляционной симметрии. В нем локально меняется структура слоев атомов нижней террасы. Это создает условия для более эффективного взаимодействия атомов и молекул физсорбированного слоя с центрами хемосорбции по сравнению с краем и поверхностью террас. Здесь и далее под краем террасы понимается полоса поверхности, ориентированная вдоль ступени, на которой сказывается влияние краевых эффектов. Принято, что ширина края террасы равна ширине излома *B*. Обменные процессы на поверхности и краях террас, реализующиеся в результате перехода DV из ПС в молекулярное состояние и хемосорбции молекул на образующихся вакансиях, меняют состав ПС, сформировавшийся в области роста. Это оказывает влияние на итоговое значение x .

На основании изложенных выше положений формирование состава твердого раствора в анионной подрешетке можно описать следующей последовательностью событий.

I. В момент времени t_s в области роста формируется бездефектная ПС нового участка террасы. Состав ПС определяется параметрами роста и константами процессов хемосорбции молекул элементов пятой группы в областях роста.

II. С момента образования ПС начинается изменение ее состава в результате обменных адсорбционно-десорбционных процессов в условиях влияния края террасы. Это изменение длится до прихода очередной области роста в момент времени t_e . После прохождения области роста

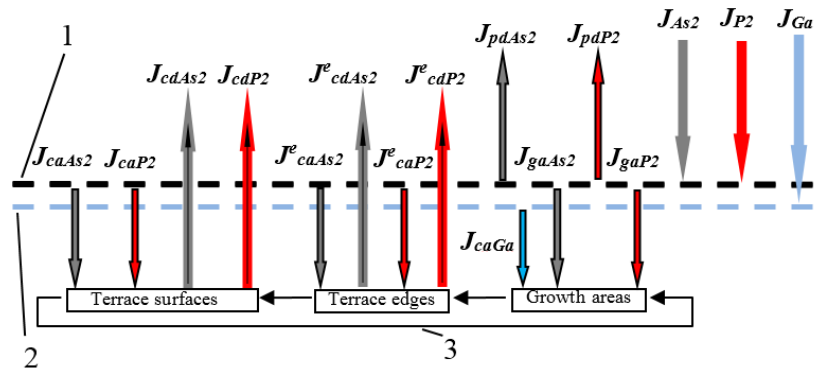


Рис. 2. Схема процессов массопереноса на поверхности роста: 1 — слой физосорбированных молекул As_2 и P_2 ; 2 — слой физосорбированных атомов Ga; 3 — последовательность изменения состава ПС

рассматриваемый участок изолируется от влияния края террасы и становится частью ее поверхности. Изменение ПС в результате обменных адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности террасы длится с момента t_e и до момента t_f прихода области роста террасы, лежащей выше. В каждый момент времени на краях террас имеется повторяющийся от излома к излому градиент состава ПС, а на поверхности террас — от их края до основания террасы, лежащей выше (см. рис. 1). В процессе изменения состава в ПС также накапливаются вакансионные дефекты.

III. В момент времени t_f в области роста происходит заполнение пустых анионных позиций, обусловленных строением ПС (напомним, что степень покрытия димерами $\theta < 1$), а также образовавшихся вакансионных дефектов. Этим процессам сопутствует процесс заполнения катионных позиций атомами галлия. Именно формирование катионного слоя в области роста фиксирует состав твердого раствора в подрешетке пятой группы. За этапом III неразрывно следует этап I — на катионном подслое формируется ПС очередного участка поверхности террасы, лежащей выше. Схема процессов массопереноса на поверхности роста представлена на рис. 2.

В табл. 1 приведены наименования процессов, обозначенных на рис. 2 стрелками, и соответствующие им формулы. Верхний индекс «e» в символах процессов означает, что процессы протекают на краях террас (terrace edge).

В табл. 1 используются следующие обозначения: n_{As_2} и n_{P_2} — концентрации молекул мышьяка и фосфора в физосорбированном слое; n_{cAs} и n_{cP} — концентрации димеров мышьяка и фосфора в составе ПС на поверхности террас; n_{cAs}^e и n_{cP}^e — кон-

центрации димеров мышьяка и фосфора в составе ПС на краях террас; ν — концентрация центров хемосорбции, обусловленных переходами $DV \rightarrow MV$; ν_g — концентрация центров хемосорбции, обусловленных поступлением на поверхность атомов Ga; n_0 — концентрация димеров при $\theta = 1$; A — параметр с размерностью s^{-1} ; E — энергия активации процесса; R — универсальная газовая постоянная. Отметим, что в обсуждаемой модели не учтено влияние упругих напряжений в эпитаксиальных пленках на кинетику рассматриваемых процессов. В противном случае пришлось бы вводить предположения о законах, связывающих, например, параметры A и E с упругими напряжениями, что на данном этапе развития модели представляется избыточным.

В области роста процессы протекают быстро и носят завершённый характер. Их длительностью можно пренебречь. Длительность же изменения состава ПС вне областей роста определяется V_g . Теоретически в зависимости от V_g и T_s время установления стационарного состояния ПС может быть как меньше, так и больше τ_m . В последнем случае длительность этих процессов следует учитывать, так как она будет влиять на состав x . Все процессы согласуются между собой через слой физосорбированных молекул As_2 и P_2 . Пространственное разнесение процессов обуславливает неоднородность распределения концентраций молекул в физосорбированном слое.

При моделировании реальный слой физосорбированных молекул As_2 и P_2 был заменен на равномерно распределенный эквивалентный слой на следующих основаниях. Молекулы As_2 и P_2 обладают высокой латеральной мобильностью, что обусловлено малой глубиной потенциальных ям и, как след-

Таблица 1. Процессы на поверхности роста и их характеристики

№	Наименование процесса	Формула	Константа скорости процесса
1	Десорбция физосорбированных молекул P ₂	$J_{pdP_2} = n_{P_2} k_{pdP_2}$	$k_{pdP_2} = A_{pdP_2} \exp\left(\frac{-E_{pdP_2}}{RT_s}\right)$
2	Десорбция физосорбированных молекул As ₂	$J_{pdAs_2} = n_{As_2} k_{pdAs_2}$	$k_{pdAs_2} = A_{pdAs_2} \exp\left(\frac{-E_{pdAs_2}}{RT_s}\right)$
3	Переход димеров фосфора в молекулярное состояние с десорбцией в вакуум, DP→P ₂ (поверхность террасы)	$J_{cdP} = n_{cP} k_{cdP}$	$k_{cdP} = A_{cdP} \exp\left(\frac{-E_{cdP}}{RT_s}\right)$
4	Переход димеров мышьяка в молекулярное состояние с десорбцией в вакуум, DAs→As ₂ (поверхность террасы)	$J_{cdAs} = n_{cAs} k_{cdAs}$	$k_{cdAs} = A_{cdAs} \exp\left(\frac{-E_{cdAs}}{RT_s}\right)$
5	DP→P ₂ с десорбцией в вакуум (край террасы)	$J_{cdP}^e = n_{cP}^e k_{cdP}^e$	$k_{cdP}^e = A_{cdP}^e \exp\left(\frac{-E_{cdP}^e}{RT_s}\right)$
6	DAs→As ₂ с десорбцией в вакуум (край террасы)	$J_{cdAs}^e = n_{cAs}^e k_{cdAs}^e$	$k_{cdAs}^e = A_{cdAs}^e \exp\left(\frac{-E_{cdAs}^e}{RT_s}\right)$
7	Хемосорбция молекул P ₂ → DP (поверхность террасы)	$J_{caP_2} = n_{P_2} \frac{\nu}{n_0} k_{caP_2}$	$k_{caP_2} = A_{caP_2} \exp\left(\frac{-E_{caP_2}}{RT_s}\right)$
8	Хемосорбция молекул As ₂ → DAs (поверхность террасы)	$J_{caAs_2} = n_{As_2} \frac{\nu}{n_0} k_{caAs_2}$	$k_{caAs_2} = A_{caAs_2} \exp\left(\frac{-E_{caAs_2}}{RT_s}\right)$
9	P ₂ →DP (край террасы)	$J_{caP_2}^e = n_{P_2} \frac{\nu_c}{n_0} k_{caP_2}^e$	$k_{caP_2}^e = A_{caP_2}^e \exp\left(\frac{-E_{caP_2}^e}{RT_s}\right)$
10	As ₂ →DAs (край террасы)	$J_{caAs_2}^e = n_{As_2} \frac{\nu_c}{n_0} k_{caAs_2}^e$	$k_{caAs_2}^e = A_{caAs_2}^e \exp\left(\frac{-E_{caAs_2}^e}{RT_s}\right)$
11	Хемосорбция молекул P ₂ в области роста	$J_{gaP_2} = n_{P_2} \frac{\nu_g}{n_0} k_{gaP_2}$	$k_{gaP_2} = A_{gaP_2} \exp\left(\frac{-E_{gaP_2}}{RT_s}\right)$
12	Хемосорбция молекул As ₂ в области роста	$J_{gaAs_2} = n_{As_2} \frac{\nu_g}{n_0} k_{gaAs_2}$	$k_{gaAs_2} = A_{gaAs_2} \exp\left(\frac{-E_{gaAs_2}}{RT_s}\right)$

ствие, низкой энергией активации диффузии. Длины диффузии молекул достигают нескольких микрометров [24]. Все это обуславливает сглаживание возможных флуктуаций значений концентраций молекул As₂ и P₂ на поверхности.

Модель реализована с использованием имитационного подхода. Имитировались процессы массопереноса с участием молекул As₂, P₂, а также димеров DAs и DP с учетом локализации этих процессов и во взаимосвязи с состоянием поверхности, а также с сохранением логической структуры и последователь-

ности их протекания во времени и пространстве. Алгоритм вычисления доли фосфора в твердом растворе разбит на два этапа: 1) вычисление значений концентраций n_{As₂} и n_{P₂}; 2) при известных n_{As₂} и n_{P₂} для каждого этапа формирования состава твердого раствора (I, II и III) последовательно рассчитываются значения других зависимых переменных модели, необходимые для вычисления доли фосфора. Доля x складывается в области роста как из атомов, уже входящих в состав ПС в виде димеров DV, так и из атомов молекул n_{As₂} и n_{P₂}, хемособирующихся на

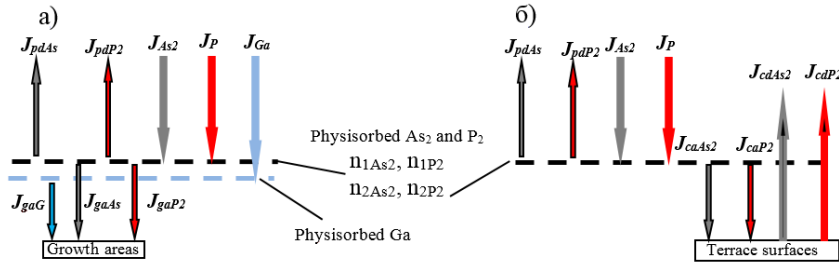


Рис. 3. Схемы процессов массопереноса для расчета n_{As_2} и n_{P_2} . а — схема S1, б — схема S2

пустых анионных позициях:

$$x = \frac{(n_0 - n_{fP} - n_{fAs})x_{a0} + n_{fP}}{n_0}, \quad (4)$$

где x_{a0} — доля атомов фосфора, встраивающихся в анионные позиции в области роста; n_{fAs} и n_{fP} — концентрации димеров мышьяка и фосфора, оставшихся в составе ПС к моменту прихода области роста террасы, расположенной выше. Разность $n_0 - n_{fP} - n_{fAs}$ дает суммарную концентрацию вакансионных дефектов в ПС и свободных анионных позиций, обусловленных строением ПС. И вакансионные дефекты, и структурно-обусловленные пустые анионные позиции заполняются на этапе III атомами As и P в пропорциях, обусловленных соответствующими константами хемосорбции и концентрациями n_{As_2} и n_{P_2} . Доля фосфора в ПС, которая формируется на этапе I, также равна x_{a0} . Значения n_{fAs} и n_{fP} находятся из решения систем уравнений (5) и (6):

$$\begin{aligned} \frac{\theta n_0 - n_{cP}^e - n_{cAs}^e}{n_0} n_{P_2} k_{caP}^e \partial t - n_{cP}^e k_{cdP}^e \partial t &= \\ = \partial n_{cP}^e, \\ \frac{\theta n_0 - n_{cAs}^e - n_{cAs}^e}{n_0} n_{As_2} k_{caAs}^e \partial t - n_{cAs}^e k_{cdAs}^e \partial t &= \\ = \partial n_{cAs}^e, \end{aligned} \quad (5)$$

где n_{cP}^e и n_{cAs}^e — концентрации димеров мышьяка и фосфора на сформированном участке поверхности в текущий момент времени из интервала от t_s до t_e . Значение n_{cAs}^e меняется от $n_{sAs} = n_0 \theta (1 - x_{a0})$ и до n_{fAs}^e , а n_{cP}^e — от $n_{sP} = n_0 \theta x_{a0}$ и до n_{fP}^e . Значения n_{fAs}^e и n_{fP}^e служат начальными условиями для системы

$$\begin{aligned} \frac{\theta n_0 - n_{cP} - n_{cAs}}{n_0} n_{P_2} k_{caP_2} \partial t - n_{cP} k_{cdP} \partial t &= \\ = \partial n_{cP}, \\ \frac{\theta n_0 - n_{cP} - n_{cAs}}{n_0} n_{As_2} k_{caAs_2} \partial t - n_{cAs} k_{cdAs} \partial t &= \\ = \partial n_{cAs}, \end{aligned} \quad (6)$$

где n_{cP} и n_{cAs} — концентрации димеров мышьяка и фосфора на сформированном участке поверхности в текущий момент времени из интервала от t_e до t_f . При этом n_{cAs} меняется от n_{fAs}^e до n_{fAs} , а n_{cP} — от n_{fP}^e до n_{fP} .

Значения n_{As_2} и n_{P_2} находятся численным методом путем имитации установления стационарных концентраций в приближении неограниченной подвижности молекул As₂ и P₂. Учитываются все процессы массопереноса, оказывающие влияние на n_{As_2} и n_{P_2} , кроме процессов на краях террас, которые оказывают незначительное влияние на концентрацию молекул в физисорбированном состоянии. Во внимание также принимается наличие градиента состава ПС на поверхности террас.

Учтенные процессы массопереноса объединены в две группы. В первую группу включены процессы, протекающие только в областях роста — схема массопереноса S1 (рис. 3 а). Во вторую — только процессы на поверхности террас вне областей роста — схема S2 (рис. 3 б). Задача решается по частям. Сначала рассматривается действие групп процессов S1 и S2 на концентрации n_{As_2} и n_{P_2} по отдельности (приближение полной изоляции). Далее полученные частные значения концентраций n_{1As_2} и n_{1P_2} для случая S1 и n_{2As_2} и n_{2P_2} для S2 используются для оценки значений концентраций n_{As_2} и n_{P_2} в приближении квазиизолированного сосуществования схем S1 и S2 при их взаимодействии через физисорбированный слой.

Рассмотрим схему S1 в приближении полной изоляции. Формирование анионного состава поверхности (формирование доли фосфора x_{a0}) реализуется за счет хемосорбции молекул As₂ и P₂ на местах, образованных за счет хемосорбции атомов галлия. Анионный состав поверхности и объема твердого раствора идентичны, т.е. $x_{a0} = x$, где $x_a = n_{cP} / (n_{cAs} + n_{cP}) = n_{cP} / n_0$. С учетом перечисленных условий можно записать систему уравнений,

связывающую баланс процессов массопереноса и состав твердого раствора:

$$\begin{aligned} J_{P_2} &= J_{pdP_2} + J_{caP_2}, \\ J_{As_2} &= J_{pdAs_2} + J_{caAs_2}, \\ xJ_{Ga} &= 2J_{caP_2}, \\ (1-x)J_{Ga} &= 2J_{caAs_2}. \end{aligned} \quad (7)$$

С учетом выражений из табл. 1 (см. строки № 1, 2, 11, 12) система (7) сводится к уравнению

$$\frac{J_{As_2}/(1-x) - 0.5J_{Ga} \frac{k_{pdP_2}}{k_{pdAs_2}} \frac{k_{caAs_2}}{k_{caP_2}}}{J_{P_2}/x - 0.5J_{Ga}} = 1. \quad (8)$$

Решение уравнения (8) относительно $x = x_{a_0}$ дает долю фосфора в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} . Зная x_{a_0} , можно вычислить значения концентраций молекул As_2 и P_2 в физосорбированном слое для приближения S1 — n_{1As_2} и n_{1P_2} :

$$\begin{aligned} n_{1P_2} &= \frac{J_{P_2} - 0.5J_{Ga}x}{k_{pdP_2}}, \\ n_{1As_2} &= \frac{J_{As_2} - 0.5J_{Ga}x}{k_{pdAs_2}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Теперь рассмотрим схему S2 в приближении полной изоляции. При прохождении области роста на поверхности террасы формируется реконструированный слой мышьяка и фосфора. Состав этого слоя в дальнейшем меняется в результате переходов $DV \rightarrow MV$ и $MV \rightarrow DV$ до момента прихода следующей области роста террасы, лежащей выше. Общее время изменения состава ПС равно времени роста одного монослоя. Локальное изменение состава можно представить как последовательность смены фаз состояния ПС. Будем считать, что на поверхности одновременно присутствует C фаз состояния реконструированного слоя. Каждая фаза вносит свой вклад в формирование концентрации молекул As_2 и P_2 в физосорбированном состоянии. Задача состоит в определении и усреднении этих вкладов. Состояние каждой i -й фазы незначительно отличается от $(i \pm 1)$ -й фазы. Фазы от $i = 1$ до $i = C$ перекрывают весь диапазон изменений состояния ПС от момента t_0 образования исходного состава в области роста до момента времени $t = t_0 + \tau_m$. Доля каждой фазы в составе поверхности равна C^{-1} . Причем области i изолированы друг от друга. В таком приближении значения концентраций молекул As_2 и P_2 для каж-

дой i -й области, а также n_{cAs} и n_{cP} можно найти из решения системы уравнений

$$\begin{aligned} J_{P_2} \partial t - n_{2P_2i} k_{pdP_2} \partial t - \\ - \frac{\theta n_0 - n_{cP_i} - n_{cAs_i}}{n_0} n_{2P_2i} k_{caP_2} \partial t = \\ = \partial n_{2P_2i}, \\ J_{As_2} \partial t - n_{2As_2i} k_{pdAs_2} \partial t - \\ - \frac{\theta n_0 - n_{cP_i} - n_{cAs_i}}{n_0} n_{2As_2i} k_{caAs_2} \partial t = \\ = \partial n_{2As_2i}, \\ - n_{cP_i} k_{cdP} \partial t + \\ + \frac{\theta n_0 - n_{cP_i} - n_{cAs_i}}{n_0} n_{2P_2i} k_{caP_2} \partial t = \\ = \partial n_{cP_i}, \\ - n_{cAs_i} k_{cdAs} \partial t + \\ + \frac{\theta n_0 - n_{cP_i} - n_{cAs_i}}{n_0} n_{2As_2i} k_{caAs_2} \partial t = \\ = \partial n_{cAs_i}. \end{aligned} \quad (10)$$

Решение системы (10) находилось численными методами. Начальные значения концентраций молекул As_2 и P_2 в физосорбированном состоянии, n_{2As_2} и n_{2P_2} , и начальные значения концентраций n_{cP} и n_{cAs} рассчитываются по схеме S1. Решение системы для i -й фазы ищется для отрезка времени, равного $\tau_m C^{-1}$.

Усредненные значения концентраций молекул мышьяка и фосфора в физосорбированном слое рассчитываются как среднее арифметическое:

$$\begin{aligned} n_{2P_2} &= \sum_{i=1}^C \frac{n_{2P_2i}}{C}, \\ n_{2As_2} &= \sum_{i=1}^C \frac{n_{2As_2i}}{C}. \end{aligned} \quad (11)$$

Значения концентраций n_{As_2} и n_{P_2} в условиях взаимодействия квазиизолированных режимов S1 и S2 через слой физосорбированных молекул As_2 и P_2 вычисляются следующим образом. Составляются частные эквивалентные балансовые системы уравнений для S1 и S2, а также эквивалентная система уравнений для совместной реализации режимов S1 и S2.

Система уравнений для схемы S1:

$$\begin{aligned} J_{As_2} &= n_{1As_2} k_{pdAs_2} + n_{1As_2} K_{gaAs_2}, \\ J_{P_2} &= n_{1P_2} k_{pdP_2} + n_{1P_2} K_{gaP_2}, \end{aligned} \quad (12)$$

где K_{gaAs_2} и K_{gaP_2} — эквивалентные константы хемосорбции в областях роста; n_{1As_2} и n_{1P_2} — усред-

ненные концентрации молекул мышьяка и фосфора, найденные по схеме S1.

Система уравнений для схемы S2:

$$\begin{aligned} J_{As_2} &= n_{2As_2} k_{pdAs_2} + n_{2As_2} K_{caAs_2}, \\ J_{P_2} &= n_{2P_2} k_{pdP_2} + n_{2P_2} K_{caP_2}, \end{aligned} \quad (13)$$

где K_{caAs_2} и K_{caP_2} — эквивалентные константы хемосорбции на поверхности террас; n_{2As_2} и n_{2P_2} — усредненные концентрации молекул мышьяка и фосфора, найденные в приближении S2. Совместная реализация режимов S1 и S2 приводит к системе уравнений

$$\begin{aligned} J_{As_2} &= n_{As_2} k_{pdAs_2} + n_{As_2} K_{caAs_2} + n_{As_2} K_{gaAs_2}, \\ J_{P_2} &= n_{P_2} k_{pdP_2} + n_{P_2} K_{caP_2} + n_{P_2} K_{gaP_2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Системы уравнений (12) и (13) позволяют найти выражения для K_{gaAs_2} , K_{gaP_2} , K_{caAs_2} и K_{caP_2} , которые после подстановки в систему (14) дадут решение для n_{As_2} и n_{P_2} :

$$\begin{aligned} n_{As_2} &= \\ &= \frac{J_{As_2} n_{1As_2} n_{2As_2}}{J_{As_2} n_{1As_2} + J_{As_2} n_{2As_2} - k_{pdAs_2} n_{1As_2} n_{2As_2}}, \\ n_{P_2} &= \\ &= \frac{J_{P_2} n_{1P_2} n_{2P_2}}{J_{P_2} n_{1P_2} + J_{P_2} n_{2P_2} - k_{pdP_2} n_{1P_2} n_{2P_2}}. \end{aligned} \quad (15)$$

4. ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИ

4.1. Критерии оценки достоверности моделей

Количественным критерием оценки достоверности модели при описании температурной зависимости доли фосфора x являлась величина δ_T :

$$\delta_T = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^h \left| \frac{x_{cj} - x_{ej}}{x_{ej}} \right|, \quad (16)$$

где h — число образцов в соответствующей группе. Оценка проводилась по выборкам данных с фиксированным значением $T_s = 400, 410, 500, 550, 580, 600$ °C и скоростью роста приблизительно 1 МС/с. Количественным критерием оценки достоверности модели при описании зависимости доли фосфора x от скорости роста выбрано значение δ_V :

$$\delta_V = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \left| \frac{x_{cj} - x_{ej}}{x_{ej}} \right|, \quad (17)$$

где k — число образцов в группе. Рассматривались группы с $V_g = 0.25, 0.49, 0.98, 1.01, 1.4, 2, 2.2$ МС/с при температуре роста $T_s = 500 - 510$ °C.

Количественным критерием оценки достоверности модели при описании зависимости доли фосфора x от угла отклонения подложки было значение δ_α :

$$\delta_\alpha = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \left| \frac{x_{cj} - x_{ej}}{x_{ej}} \right|, \quad (18)$$

где m — число образцов в группе.

4.2. Ошибки определения J_{As_2} и J_{P_2}

Даже в случае полной достоверности математической модели значения x_c будут иметь расхождение с x_e . Это обусловлено рядом причин, в том числе наличием погрешностей определения значений плотности молекулярных потоков и T_s . Влиянием погрешности определения J_{Ga} можно пренебречь, так как методика измерения скорости роста и точность поддержания плотностей потоков дают погрешность не более 1%. Методика определения плотности потока молекул As_2 и P_2 менее точная. Существует также нестабильность источников молекул мышьяка и фосфора. В этой связи проведена оценка возможного отклонения x_c от x_e из-за неточностей определения J_{As_2} , J_{P_2} и T_s . С этой целью вычислялись модельные значения долей фосфора x_{c0} , x_{c1} и x_{c2} при номинальных значениях плотностей J_{0As_2} и J_{0P_2} и диагонально смещенных значениях $J_{maxAs_2} = J_{0As_2}(1+0.055)$ и $J_{minP_2} = J_{0P_2}(1-0.055)$, а также $J_{minAs_2} = J_{0As_2}(1-0.055)$ и $J_{maxP_2} = J_{0P_2}(1+0.055)$ соответственно. При вычислении x_{c0} температура подложки принималась равной T_{s0} . При вычислении x_{c1} и x_{c2} к T_{s0} прибавлялся или вычитался модуль абсолютной погрешности измерения T_s ($\pm 2.5^\circ$) таким образом, чтобы разности $x_{c1} - x_{c0}$ и $x_{c2} - x_{c0}$ имели наибольшее абсолютное значение. Далее вычислялись величины

$$\delta_{c1} = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^l \left| \frac{x_{c1j} - x_{c0j}}{x_{c0j}} \right|, \quad (19)$$

$$\delta_{c2} = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^l \left| \frac{x_{c2j} - x_{c0j}}{x_{c0j}} \right|, \quad (20)$$

где l — количество пар значений J_{0As_2} и J_{0P_2} . Для J_{0As_2} , J_{0P_2} и T_{s0} использовались значения из массива экспериментальных данных. Наибольшее значение δ_{max} из пары δ_{c1} и δ_{c2} выбиралось как наибольшее возможное относительное отклонение x_c от x_e .

4.3. Кинетические параметры модели

Имеющиеся в литературных источниках данные позволяют провести лишь приблизительную оценку кинетических параметров моделей. Так, в работе [25] приводятся значения энергии активации десорбции молекул As_4 и P_4 из адсорбционного слоя. В случае As_4 энергия активации десорбции составляет 46.30 кДж/моль, а в случае P_4 — 30.80 кДж/моль. Надежные экспериментальные данные по энергии связи молекул As_2 и P_2 с поверхностью $A^{III}B^V(001)$ в физосорбированном состоянии отсутствуют. В качестве исходного значения энергии активации десорбции молекул As_2 и P_2 из физосорбированного состояния приняты значения, полученные в [25] для As_4 и P_4 . Начальные значения энергии активации перехода димеров мышьяка и фосфора в молекулярное состояние были приняты равными 267 кДж/моль [26]. Различия в энергиях активации для переходов $DA_s \rightarrow As_2$ и $DP \rightarrow P_2$ были определены в процессе подбора значений параметров модели. Энергия активации хемосорбции молекул оценивались в долях от энергии активации перехода в молекулярное состояние. Долевой коэффициент варьировался от 0.10 до 0.50. Множители A подбирались из диапазона $10^{12} - 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Принято, что процессы хемосорбции в областях роста носят безактивационный характер. Такой подход оправдан, так как, например, процесс МЛЭ GaAs реализуется при 200°C и ниже. Константы скорости хемосорбции для областей роста одинаковы для молекул As_2 и P_2 и во всех случаях равны $6.0 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$.

4.4. Результаты вычислений

На рис. 4 представлены результаты расчета доли фосфора в зависимости от α с использованием обсуждаемой модели в сравнении с экспериментальными данными. Модель удовлетворительно отслеживает тенденцию изменения x с ростом α . В табл. 2 приведены данные по средним арифметическим значениям модулей относительных отклонений x_c от x_e для температурной, скоростной и угловой зависимостей. Предельные отклонения δ_{max} составляют примерно 0.105.

Модель позволяет получить согласованные по температуре и скорости роста значения относительных отклонений меньше δ_{max} для всего массива экспериментальных данных из работы [15], а также для вновь полученных данных по влиянию α . В табл. 3 приведены найденные значения кинетических параметров модели.

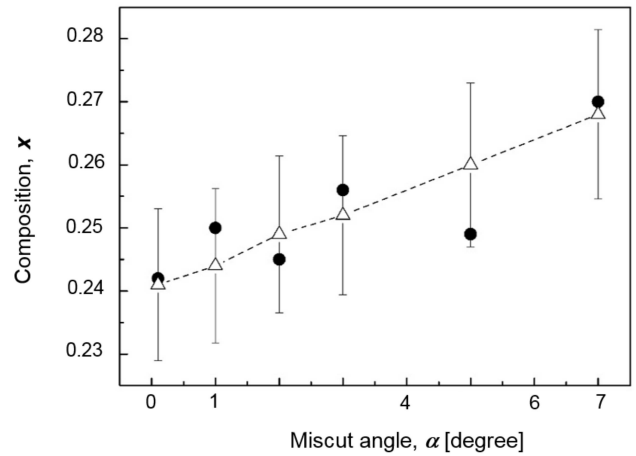


Рис. 4. Зависимости доли фосфора x в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} от угла α отклонения подложки от грани (001). Черные кружки — экспериментальные данные; белые треугольнички — расчетные значения. Точки, соответствующие модельным значениям x , соединены линиями с целью облегчения восприятия графической информации

Таблица 2. Средние арифметические значения модулей относительных отклонений x_c от x_e

Зависимость от T_s		Зависимость от V_g		Зависимость от α	
$T_s, ^\circ\text{C}$	δ_T	$V_g, \text{MC/c}$	δ_V	α	δ_α
400	0.039	0.25	0.023	0.1°	0.013
410	0.06	0.50	0.069	1°	0.029
450	0.061	0.98	0.063	2°	0.01
500	0.058	1.01	0.038	3°	0.018
550	0.014	1.38	0.015	5°	0.039
580	0.054	1.98	0.024	7.5°	0.014
600	0.039	2.20	0.085	7.5°	0.014

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде чем приступить к обсуждению результатов, напомним, что при построении модели в рассмотрение взяты нестационарные обменные процессы, протекающие на поверхностях и краях террас. Обменные процессы изменяют анионный состав поверхности, сформированный в областях роста, локализованных в изломах ступеней. Длительность изменения анионного состава на поверхности террас определяется временем формирования одного монослоя, а на краях террас — частотой их обновления. Время формирования одного монослоя однозначно задается плотностью потока атомов галлия, а частота обновления краев террас зависит как от J_{Ga} , так и от величины α . При этом темп реализации

элементарных процессов контролируется температурой подложки. Согласно модели, именно соотношением вкладов перечисленных факторов определяются особенности зависимости x от условий роста. Данные, представленные в табл. 2, позволяют заключить, что модель удовлетворительно описывает зависимость x от J_{Ga} , J_{As_2} , J_{P_2} , T_s , V_g и α .

Учесть влияние α на процесс формирования анионного состава твердого раствора позволило введение в рассмотрение нестационарных обменных процессов на краях террас вне областей роста. Механизм влияния α заключается в следующем. С увеличением α возрастает плотность ступеней, что обуславливает увеличение периода обновления края террасы (см. рис. 1). Возрастает и длительность изменения состава ПС на краю террасы за счет обменных процессов $DV \rightarrow MV$ и $MV \rightarrow DV$, сдвигающих состав в сторону большей доли фосфора. Отметим, что разброс экспериментальных данных на рис. 4 может быть обусловлен отклонением азимута разориентации поверхности подложки от направления $[110]$. На идеальной поверхности это приводит к появлению на ней ступеней, ориентированных как вдоль $[110]$, так и вдоль $\bar{1}\bar{1}0$. По данным работы [27] эффективность встраивания атомов Ga в ступень с ориентацией $[110]$ отличается от эффективности встраивания в ступень с ориентацией $\bar{1}\bar{1}0$. Аналогичный эффект, вероятно, наблюдается и в случае молекул мышьяка и фосфора, которые могут по-разному реагировать на изменение ориентации края террасы, что является предметом отдельного исследования.

Еще одним проявлением наличия нестационарных процессов при МЛЭ GaP_xAs_{1-x} на вицинальной поверхности является зависимость x от V_g как самостоятельного фактора [15]. Сложность выявления экспериментальным путем данного эффекта обусловлена тем, что с изменением плотности потока атомов галлия при прочих равных условиях меняется как общее значение отношения V/III в потоках, так и его парциальные составляющие. Изменение этих отношений вызывает сдвиг состава растущей пленки, который не обусловлен изменением скорости роста [15]. Так, согласно данным [15], при прочих равных условиях повышение как интегрального отношения $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$, так и парциальных отношений J_{As_2}/J_{Ga} и J_{P_2}/J_{Ga} ведет к снижению эффективности встраивания фосфора относительно эффективности встраивания мышьяка. На рис. 5 черными кружками обозначены экспериментальные данные из [15], а белыми треугольниками — соответствующие им значения, рассчитанные с по-

мощью обсуждаемой модели. Пары данных эксперимент/модель имеют нумерацию от 1 до 6. В представленном ряду данных от образца к образцу скорость роста дискретно меняется от 0.25 МС/с для 1 до 2.18 МС/с для 6, а соотношение $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$ колеблется в пределах от 0.62 до 0.69. При этом соотношение $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ принимает следующие значения: 20.63 для 1; 8.99 для 2; 5.08 для 3; 3.25 для 4; 2.29 для 5; 2.52 для 6.

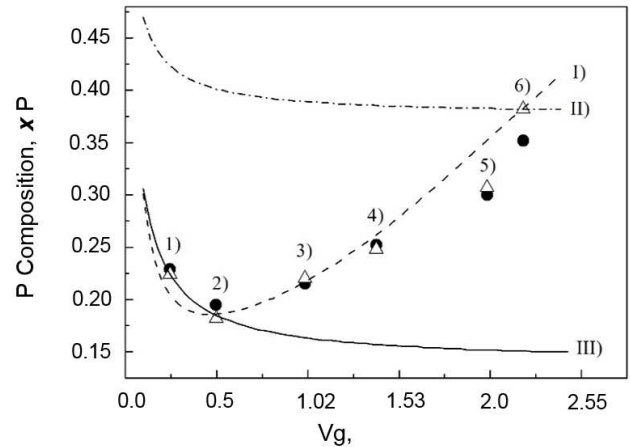


Рис. 5. Зависимости доли фосфора x в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} от скорости роста при $T_s = 500^\circ C$ для различных значений соотношений $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$, приведенных в тексте

Линией I представлена модельная зависимость доли фосфора от скорости роста при постоянных значениях J_{As_2} , J_{P_2} и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2}) = 0.688$. Для данной зависимости с увеличением скорости роста от 0.24 МС/с до 2.35 МС/с секунду соотношение $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ меняется от 22.49 до 2.25. Снижение доли фосфора со снижением скорости роста до $V_g \simeq 0.5$ МС/с обусловлено превалированием влияния изменения соотношения $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$. Далее доминировать начинает влияние скорости роста. Наиболее явно влияние V_g на формирование состава твердого раствора проявляется при выполнении условий $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga} = \text{const}$, $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2}) = \text{const}$ и $T_s = \text{const}$. При выполнении указанных требований основной вклад в формирование состава в области малых скоростей роста вносит длительность обменных процессов $DV \rightarrow MV$ и $MV \rightarrow DV$ как на поверхности, так и на краях террас вне областей роста. Чем меньше V_g , тем больше τm и тем дольше идет изменение состава ПС. Модельные зависимости для данных условий представлены линиями II и III на рис. 5. Зависимость II построена для соотношений

$J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2}) = 0.69$ и $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga} = 2.52$, а III — для $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2}) = 0.681$ и $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga} = 20.63$. Сдвиг состава в область больших значений x с уменьшением V_g (линии II и III на рис. 5) обусловлен тем, что константа скорости процесса $DA_s \rightarrow As_2$ значительно больше константы скорости процесса $DP \rightarrow P_2$ как на поверхности, так и на краях террас.

Модель описывает поведение x в зависимости от T_s во всем исследованном диапазоне температуры от 400 до 600 °C, причем кривая изменения доли фосфора имеет сложный вид [15]. На рис. 6 кружками представлены экспериментальные данные из [15], а треугольниками — расчетные значения, полученные с помощью обсуждаемой модели для таких же условий роста. Образцы, соответствующие парам данных эксперимент/модель 1–7, выращены при следующих значениях T_s : 1 — 400 °C; 2 — 450 °C; 3 — 500 °C; 4 — 550 °C; 5 — 580 °C; 6 и 7 — 600 °C. Соотношения молекулярных потоков $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$ при выращивании образцов имели соответственно следующие значения: 1 — 6.04 и 0.73; 2 — 5.95 и 0.71; 3 — 5.08 и 0.69; 4 — 5.88 и 0.67; 5 — 4.29 и 0.57; 6 — 3.99 и 0.58; 7 — 5.16 и 0.7. Линиями на рис. 6 обозначены модельные зависимости доли фосфора от температуры подложки. Линия I построена для значений $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$, соответствующих условиям роста образца 7, а II — 5. Изменение соотношения потоков $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$ приводит к смещению модельной зависимости по координатным осям без существенного изменения ее вида.

Наблюдаемая форма кривых объясняется экспоненциальной зависимостью констант скорости процессов массопереноса, протекающих на поверхности и краях террас, от T_s . Определенный вклад вносит и нестационарность этих процессов. Чем выше T_s , тем выше темп процессов. В диапазоне относительно низких значений T_s вклад обменных процессов $DV \rightarrow MV$ и $MV \rightarrow DV$ на поверхности и краях террас в формирование состава твердого раствора с ростом T_s будет меняться незначительно. С дальнейшим повышением T_s эффективность обменных процессов будет возрастать. Энергия активации перехода $DA_s \rightarrow As_2$ ниже энергии активации перехода $DP \rightarrow P_2$. Этим объясняется повышение доли фосфора с ростом температуры. С ростом T_s разница между константами скорости десорбции димеров фосфора и мышьяка начинает уменьшаться (в силу экспоненциальной природы констант). Поэтому в области высоких температур происходит снижение влияния температуры на состав твердого раствора,

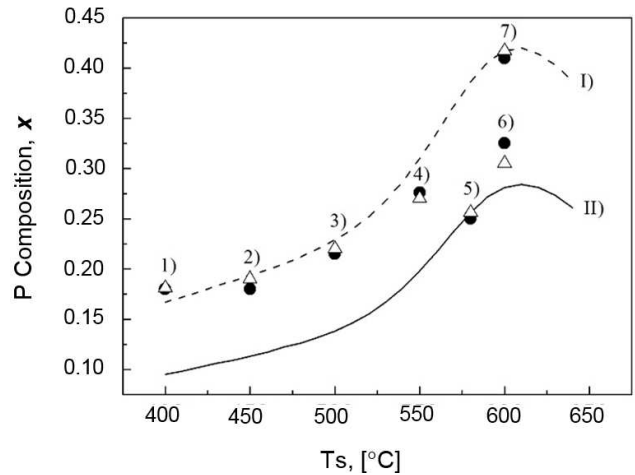


Рис. 6. Зависимости доли x фосфора в твердом растворе GaP_xAs_{1-x} от температуры подложки T_s при скорости роста 1 МС/с. Черными кружками представлены экспериментальные данные из [15], а белыми треугольниками — расчетные значения. Сплошными линиями обозначены расчетные зависимости доли фосфора от T_s . Зависимости различаются значениями $(J_{As_2} + J_{P_2})/J_{Ga}$ и $J_{P_2}/(J_{As_2} + J_{P_2})$, см. текст

что и наблюдалось в работе [15].

Из данных табл. 3 следует, что вне областей роста энергии активации переходов $As_2 \rightarrow DA_s$ и $P_2 \rightarrow DP$, меняясь в зависимости от места локализации, остаются равными друг другу. На поверхности террас энергии активации выше, а на краях террас — ниже. Энергии активации переходов $MV \rightarrow DV$ в модели относительно невелики. В рамках рассмотренных модельных подходов такой уровень энергий активации вполне оправдан. Изменение их значений в сторону заметного увеличения делает невозможным согласование x_c с x_e при 500 °C и выше. Равенство энергий активации переходов $As_2 \rightarrow DA_s$ и $P_2 \rightarrow DP$ обусловлено следующим. Основным источником энергии для преодоления порогов активации диффузии, десорбции и хемосорбции молекул As_2 и P_2 является тепловое колебание решетки. Переход $MV \rightarrow DV$ реализуется, если атомы галлия, входящие в состав вакансионного комплекса, находятся в активированном состоянии. Уровень энергии, необходимый для их активации, может превышать уровень энергии активации десорбции молекул из физисорбированного состояния, что наблюдается в случае фосфора. Но десорбция при этом не реализуется, так как значительная часть энергии локализуется на атомах галлия, химически связанных с поверхностью, а время, необходимое для взаимодействия молекулы и возбужденных атомов галлия, ма-

Таблица 3. Значения параметров констант скорости процессов

Процесс	Константа скорости процесса		Значение параметра	
	E	A	$E, \text{кДж/моль}$	$A, \text{с}^{-2}/10^{12}$
Десорбция молекул из физосорбированного состояния	E_{pdAs_2}	A_{pdAs_2}	43.94	6.37
	E_{pdP_2}	A_{pdP_2}	26.59	6.62
Хемосорбция молекул пятой группы, $MV \rightarrow DV$ (поверхность)	E_{caAs_2}	A_{caAs_2}	34.24	0.20
	E_{caP_2}	A_{caP_2}	34.24	1.27
Хемосорбция молекул пятой группы, $MV \rightarrow DV$ (края террас)	E_{ecaAs_2}	A_{ecaAs_2}	31.33	5.75
	E_{ecaP_2}	A_{ecaP_2}	31.33	6.37
Переход димеров пятой группы в молекулярное состояние, $DV \rightarrow MV$ (поверхность)	E_{cdAs}	A_{cdAs}	206.10	6.37
	E_{cdP}	A_{cdP}	223.10	5.47
Переход димеров пятой группы в молекулярное состояние, $DV \rightarrow MV$ (края террас)	E_{ecdAs}	A_{ecdAs}	195.80	6.37
	E_{ecdP}	A_{ecdP}	212.00	6.37
Хемосорбция в области роста	E_{gaAs_2}	A_{gaAs_2}	0	6.00
	E_{gaP_2}	A_{gaP_2}	0	6.00

ло. В принятом приближении энергия активации вакансии не зависит от того, какая молекула в данный момент находится над вакансией. Вероятность вступить в реакцию с активированной вакансией у молекул меньше единицы и для разных молекул может быть разной. Это находит свое отражение в некотором различии значений A в константах переходов $As_2 \rightarrow DAs$ и $P_2 \rightarrow DP$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена кинетическая модель формирования состава в анионной подрешетки твердого раствора GaP_xAs_{1-x} при МЛЭ на вицинальной поверхности (001) с использованием потоков молекул As_2 и P_2 . Она отличается от модели из работы [15] учетом нестационарных обменных процессов, протекающих на краях террас. В основу модели положен двумерно-слоевой механизм роста, при котором террасы, имеющие реконструированную поверхность, последовательно достраиваются в областях роста, локализованных в изломах ступеней. В областях роста в узлы анионной подрешетки кристалла встраиваются как атомы элементов пятой группы, входящие в виде димеров в состав поверхностной сверхструктуры террас, так и атомы, поступающие в область роста в виде молекул As_2 и P_2 из физосорбированного состояния. Состав поверхностной сверхструктуры зависит от времени формирования одного монослоя и частоты обновления краев террас.

Время роста одного монослоя является функцией скорости роста. Частота обновления краев террас зависит как от скорости роста, так и от плотности ступеней (величины угла разориентации подложки).

Рассмотрены элементарные процессы массопереноса в областях роста на поверхности террас, а также на их краях. Путем сравнения расчетных значений x доли фосфора с экспериментальными данными определены кинетические константы модели. Влияние скорости роста на x обусловлено процессами переходов димеров элементов пятой группы из ПС в молекулярное состояние и хемосорбцией молекул As_2 и P_2 на образующихся вакансиях на краях и поверхности террас вне областей роста. С уменьшением скорости роста состав твердого раствора смещается в сторону большей доли фосфора. Зависимость состава твердого раствора от угла разориентации подложки α связана с процессами переходов димеров элементов пятой группы из ПС в молекулярное состояние и хемосорбцией молекул As_2 и P_2 на образующихся вакансиях на краях террас вне областей роста. Доля фосфора растет с увеличением α .

Модель позволяет проводить априори оценку состава твердого раствора в зависимости от условий роста, а также осуществлять подбор величин молекулярных потоков элементов пятой группы, обеспечивающих получение требуемого состава твердого раствора при оптимальных значениях температуры, скорости роста, а также сверхструктурного состоя-

ния и угла разориентации поверхности подложки. Модель содержит ряд приближений и предположений. В ней в явном виде не учтены факторы, которые могут иметь место в реальных условиях, например, хемосорбция (десорбция) димеров мышьяка и фосфора во внеструктурное положение, а также их диффузия в этом состоянии.

Возможность локализации молекул в физисорбированном состоянии при переходе $DV \rightarrow MV$ не обсуждалась. Исключены из рассмотрения межслоевая диффузия и роль ступеней в этом процессе. Также отсутствует учет влияния фактора упругих напряжений. Тем не менее модель в достаточно широком диапазоне условий роста непротиворечиво описывает сложное поведение доли фосфора в твердом растворе в зависимости от J_{Ga} , J_{As_2} , J_{P_2} , T_s , V_g и α . Это свидетельствует о правомерности включения в рассмотрение процесса формирования состава твердых растворов $A^{III}B^V$ замещения по пятой группе нестационарных процессов на поверхности роста.

Финансирование Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (грант №075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Martini, A. A. Quivy, A. Tabata, and J. R. Leite, *Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1991 (2000), doi: 10.1116/1.1303851.
2. R. K. Tsui, J. A. Curless, G. D. Kramer, and M. S. Peffley, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 2570 (1985), doi:10.1063/1.335884.
3. Ю. Б. Болховитянов, О. П. Пчеляков, *УФН* **178**, 459 (2008), doi: 10.3367/UFNr.0178.200805b.0459.
4. K. Mochizuki and T. Nishinaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1585 (1988), doi:10.1143/JJAP.27.1585.
5. J. R. Arthur, *Surf. Sci.* **43**, 449 (1974), doi: 10.1116/1.1317818.
6. C. T. Foxon and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **64**, 293 (1977), doi:10.1016/0039-6028(77)90273-4.
7. K. Ploog, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **11**, 171 (1981), doi:10.1146/annurev.ms.11.080181.001131.
8. J. M. Van Hove, P. J. Cohen, and J. Vac. Sci. Technol. **20**, 726 (1982), doi: 10.1063/1.96017.
9. C. E. C. Wood, C. R. Stanley, G. W. Wicks, and M. B. Esi, *J. Appl. Phys.* **54**, 1868 (1983), doi: 10.1063/1.332239.
10. Y. H. Wang, W. C. Liu, C. Y. Chang, and S. A. Liao, *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**(1), 30 (1986), doi: 10.1116/1.583319.
11. T. Nomura, H. Ogasawara, M. Miyao, and M. Hagino, *J. Crystal Growth* **111**, 61 (1991), doi: 10.1016/0022-0248(91)90947-4.
12. S. Yu. Karpov and M. A. Maierov, *Surf. Sci.* **393**, 108 (1997), doi: 10.1016/S0039-6028(97)00563-3.
13. E. S. Tok, J. H. Neave, F. E. Allegretti, J. Zhang, T. S. Jones, and B. A. Joyce, *Surf. Sci.* **371**, 277 (1997), doi: 10.1016/S0039-6028(96)01085-0.
14. Yu. G. Galitsyn, S. P. Moshchenko, and A. S. Suranov, *Phys. Low-Dim. Struct.* **7/8**, 81 (1998).
15. Е. А. Емельянов, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, Д. Ф. Феклин, В. В. Преображенский, *ФТП* **49**, 163 (2015).
16. R. Heckingbottom, G. J. Davies, and K. A. Prior, *Surf. Sci.* **132**, 375 (1983), doi: 10.1016/0039-6028(83)90548-4.
17. R. Heckingbottom, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 572 (1985), doi: 10.1116/1.583182.
18. H. Seki and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth* **78**, 342 (1986), doi: 10.1016/0022-0248(86)90070-9.
19. П. С. Копьев, Н. Н. Леденцов, *ФТП* **22**, 1729 (1988).
20. 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, and V. M. Ustinov, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 347 (1993), doi: 10.1088/0268-1242/8/3/008.
21. А. Ю. Егоров, А. Р. Ковш, А. Е. Жуков, В. М. Устинов, П. С. Копьев, *ФТФ* **31**, 1153 (1997), doi:10.1134/1.1187033.
22. В. В. Преображенский, В. П. Мигаль, Д. И. Лубышев, *Поверхность. Физика, химия, механика* **9**, 156 (1989).
23. В. В. Преображенский, М. А. Путято, Б. Р. Семягин, *ФТП* **36**, 897 (2002).
24. Y. Tatsuoka, H. Kamimoto, T. Kitada, S. Shimomura, and S. Hiyamizu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1549 (2000), doi: 10.1116/1.591424.
25. C. T. Foxon, B. A. Joyce, and M. T. Norris, *J. Cryst. Growth* **49**, 132 (1980), doi: 10.1016/0022-0248(80)90073-1.
26. B. W. Liang and C. W. Tu, *J. Appl. Phys.* **72**, 2806 (1992), doi: 10.1063/1.351532.
27. T. Shitara, D. D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave, and B. A. Joyce, *Phys. Rev. B* **46**, 6825 (1992), doi: 10.1103/physrevb.46.6825.