

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**



*имени
П. Н. Лебедева*

Ф И А Н

ПРЕПРИНТ

В.И. КОЗЛОВСКИЙ, Д.А. САННИКОВ

19

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ
ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЛЕНОК CdS, CdSe, ZnSe и ZnS**

МОСКВА 2006

Моделирование парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений пленок CdS, CdSe, ZnSe и ZnS.

В.И. Козловский*, Д.А. Санников

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Ленинский пр-т 53.

Аннотация. Исследована температурная зависимость скорости роста пленок ZnSe, ZnS, CdSe и CdS при парофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложку GaAs. Предложена модель расчета данной зависимости, учитывающая температурную зависимость реакции разложения металлоорганических молекул, транспорт молекул к поверхности подложки через малоподвижный приповерхностный слой и термодинамические соотношения на поверхности подложки. Расчеты, выполненные на основе данной модели, хорошо описывают экспериментальные результаты.

PACS: 81.15.Gh, 81.05.Dz, 81.10.Aj

Введение.

Парофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (ПФЭМОС) является одним из самых востребованных методов получения наноструктур для электронной промышленности. Из-за большого числа химических реакций, имеющих место в данном процессе даже при получении пленки бинарного соединения, а также из-за сложного профиля температуры и потоков компонент в реальном реакторе оптимизация ПФЭМОС является трудоемким и затратным процессом. Для снижения этих затрат часто используют предварительный термодинамический и кинетический анализ процесса осаждения определенного типа пленки или структуры. Для большинства соединений A_3B_5 , включая нитридные соединения такой анализ достаточно популярен не только для ПФЭМОС, но и для молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) [1-6].

Значительно в меньшей степени это сделано для полупроводниковых соединений A_2B_6 . Термодинамический анализ состава тройных и четверных соединений A_2B_6 был проведен для МПЭ [7,8]. Та же задача решалась и для

*E-mail: vikoz@mail1.lebedev.ru

ПФЭМОС [9]. Был проведен анализ влияния процесса термического распада ряда металлоорганических молекул на скорость эпитаксии [10-13]. Однако имеющиеся в литературе данные не дают полной картины ПФЭМОС и не могут быть использованы в качестве ориентира для экспериментальной наладки эпитаксиального процесса. В данной работе мы пытаемся проанализировать модельным образом влияние основных факторов на процесс эпитаксии и, в частности, на температурную зависимость скорости роста четырех важных бинарных соединений A_2B_6 : CdS, CdSe, ZnS и ZnSe. При выборе исходных параметров модели мы ориентировались, прежде всего, на экспериментальные результаты, полученные в работах с нашим участием [14-15].

Эксперимент.

Для исследования ПФЭМОС использовался горизонтальный кварцевый реактор в виде параллелепипеда высотой 10 мм, шириной 120 мм, с входной расширяющейся воронкой и широкой выходной трубой. Схема реактора представлена на рис. 1. Реактор подогревался снизу плоской печью в виде

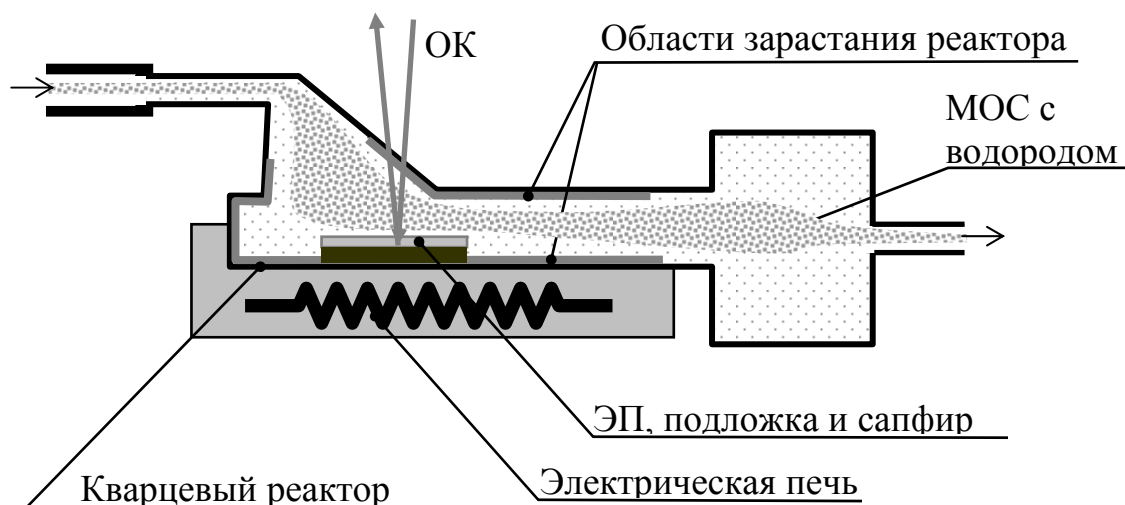


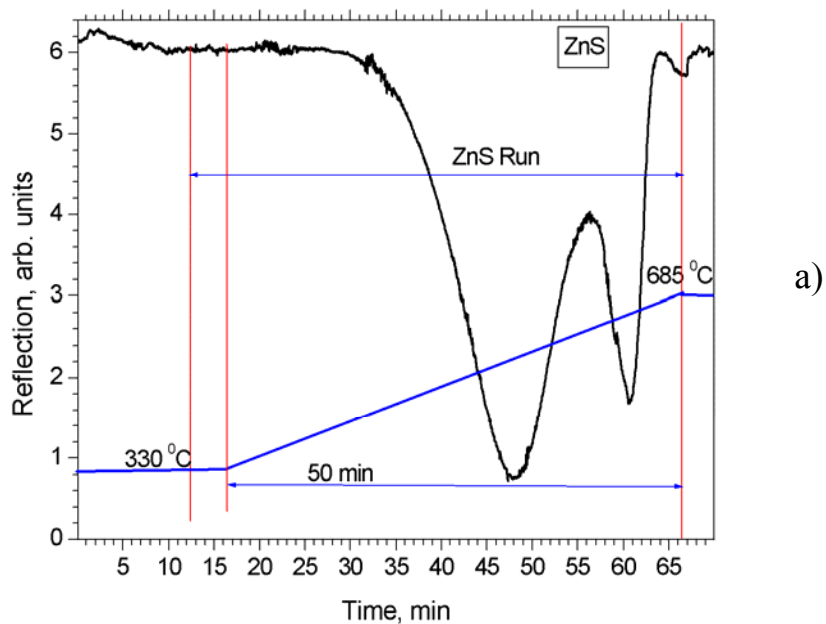
Рис. 1. Схема реактора с электропечью. ОК – оптический контроль, ЭП – эпитаксиальная пленка, МОС – металлоорганические соединения.

спиральной электрической плитки. Вблизи оси воронки на дне реактора размещался тонкий сапфировый пьедестал диаметром 50 мм, а на нем размещалась ростовая подложка GaAs площадью примерно 2 см^2 . Угол между

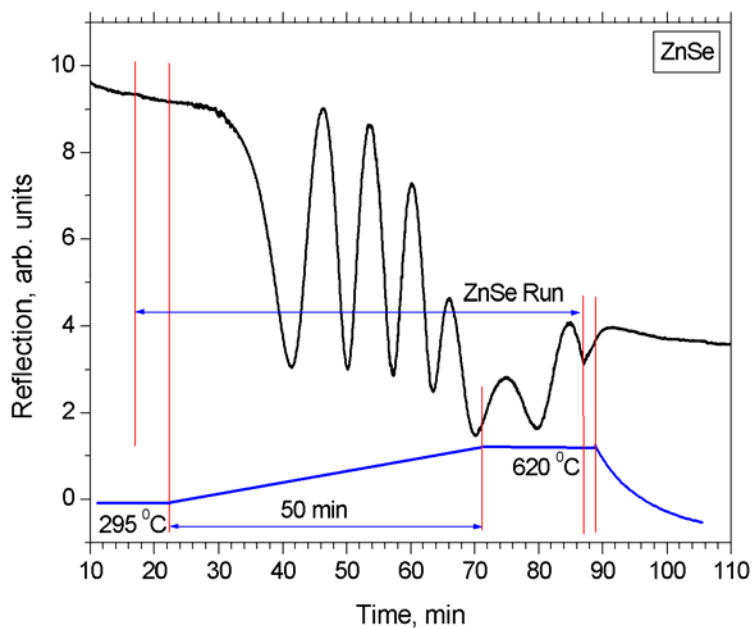
осью воронки и нормалью к поверхности подложки составлял 45 градусов.

В качестве исходных компонент использовались диметил селенид $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$, диметил кадмия $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, диэтил цинка $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и диэтил сульфид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. Газом носителем был чистый водород H_2 при атмосферном давлении с полным расходом 2.5 л/мин. Мольные расходы металлоорганических веществ изменялись в диапазоне 10^{-6} - 10^{-4} моль/мин. Температура подложки изменялась в диапазоне 300-700 °С и калибровалась по точкам плавления селена, цинка, кадмия и алюминия.

Сверху реактора через поверхность воронки направлялся монохроматический световой луч с длиной волны излучения в диапазоне от 570 нм до 730 нм в зависимости от выращиваемого соединения, по сигналу отражения которого в процессе роста измерялась толщина нарощенного слоя. Это позволяло измерять скорость роста. Пример временного изменения сигнала отражения при выращивании пленки ZnSe и ZnS на подложке GaAs представлен на рис.2. Если температура роста в процессе осаждения не изменяется, стенки ампулы остаются прозрачными для оптического контроля и шероховатость поверхности изменяется незначительно, то зависимость сигнала отражения от времени имеет вид периодической функции. Колебания связаны с интерференцией сигналов отражения от поверхности пленки и от границы между пленкой и подложкой GaAs . Расстояние между соседними максимумами или минимумами соответствует изменению толщины пленки на $\lambda/2n$, где λ - длина волны контролируемого сигнала, а n –показатель преломления пленки на этой длине волны. Скорость роста будет определяться путем деления измеренной толщины на соответствующее время роста. Поскольку в процессе эпитаксии стенки ампулы могут зарастать (особенно это актуально при росте CdSe), что приводит к затуханию сигнала отражения, то для определения толщины пленки надо прописать, по меньшей мере, два экстремума этой зависимости. Поэтому для того, чтобы прописать температурную зависимость скорости роста с достаточным числом точек, необходим большой объем работы и материальных затрат. Однако если использовать линейное нарастание температуры в процессе роста, то требуемую зависимость можно получить в одном ростовом процессе.



a)



б)

Рис. 2. Зависимость сигнала отражения от длительности процесса для роста пленки ZnSe(a) и пленки ZnS (б) на подложке GaAs. Представлена также временная зависимость температуры подложки и временной интервал поступления потоков металлоорганических соединений в реактор.

На рис.2а видно, что по мере увеличения температуры подложки период

синусоиды сначала уменьшается, а затем снова увеличивается, что качественно соответствует сначала увеличению скорости роста, а затем ее уменьшению. После выключения потоков металлоорганических молекул в конце участка с постоянной температурой 620 °С рост пленки резко прекращается и сменяется ее испарением. При использовании более крутого временного нарастания температуры для материала ZnS с меньшей скоростью роста, что соответствует случаю, представленному на рис. 2б, можно наблюдать рост пленки примерно с 30 минуты по 56 минуте, а затем испарение наращенной пленки с 56 минуты по 64 минуте. Чтобы получить температурную зависимость из результатов, представленных на рис. 2. нужно провести несколько математических операций. Сначала надо выправить максимумы и минимумы на рис. 2а и два минимума на рис. 2б путем умножения полученной зависимости на относительно простые функции типа $[1+th((t-t_1)/t_0t)]$ или $[1+th((t-t_1)/t_0t)]$, где t время процесса, а t_0 и t_1 подгоночные параметры. Этими функциями можно устранить эффект затухания сигнала отражения за счет частичного поглощения (рассеяния) в паразитной пленке, образующейся в процессе роста на внутренней поверхности реактора.

После этого из полученной зависимости находится толщина пленки в зависимости от времени процесса. Делается это следующим образом. Сначала запишем формулу для амплитуды электромагнитной волны, отраженной от эпитаксиальной пленки:

$$r = r_1 + \frac{t_1 \cdot r_2 \cdot \exp(i \cdot 4 \cdot \pi \cdot h_f / \lambda_{oc})}{1 + r_1 \cdot r_2 \cdot \exp(i \cdot 4 \cdot \pi \cdot h_f / \lambda_{oc})} \quad (1)$$

где r_1 , t_1 и r_2 – коэффициенты отражения и пропускания электромагнитной волны от ростовой поверхности и от границы подложка-пленка, h_f – толщина пленки. В эксперименте контролируется коэффициент отражения по интенсивности:

$$R = |r|^2 \quad (2)$$

Однако, воспользоваться этим соотношением для определения обратной зависимости $h_f(R)$ практически невозможно. Поэтому мы упростим выражение (1), оставив лишь первые два члена разложения второго слагаемого по малому параметру $r_1 \cdot r_2$. В нашем случае этот параметр меньше 0.1. Физически это означает, что для анализа сигнала отражения мы используем отражение от ростовой поверхности и два отражения от границы между пленкой и подложкой.

(Если брать лишь один член разложения, то точность определения толщины пленки будет недостаточно высокой.) Тогда формулы (1) и (2) можно разрешить относительно толщины пленки. Соответствующее выражение будет следующее:

$$h_f = \frac{\lambda_{oc}}{4 \cdot \pi} \cdot \arccos \left[\frac{b - \sqrt{b^2 + 4 \cdot c \cdot (a - R)}}{2 \cdot c} \right] \quad (3)$$

где

$$a = r_1^2 + t_1^4 \cdot r_2^2 + 4 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot t_1^2, \quad b = \frac{r_1 \cdot r_2 \cdot t_1^2}{a}, \quad c = 2 \cdot b \quad (4)$$

В результате этих операций получается временная зависимость толщины выращиваемой пленки в процессе всего технологического процесса. Эта зависимость далее аппроксимируется гладкой функцией типа полинома высокого порядка и берется производная. Производная представляет собой временную зависимость скорости роста, которую легко трансформировать в температурную зависимость на линейном участке изменения температуры.

Моделирование.

Типичная температурная зависимость скорости роста эпитаксиальной пленки имеет вид куполообразной кривой. Падение скорости роста со стороны более высоких температур связано с увеличением равновесного давления пара над осаждаемым материалом, что приводит к снижению различия в концентрациях компонент этого материала на входе в реактор и у поверхности осаждения. Именно это различие является движущей силой процесса осаждения. Предельная температура роста будет увеличиваться с увеличением потока исходных компонент. Со стороны низких температур скорость роста лимитируется скоростью распада исходных металлоорганических молекул. В диапазоне, где скорость эпитаксии достаточно велика, процесс осаждения ограничивается транспортом металлоорганических молекул к поверхности подложки. Мы предполагаем, что эти молекулы в основном разлагаются вблизи поверхности из-за достаточно высокого градиента температуры от поверхности подложки к верхней стенке реактора. При этом температура разложения металлоорганических молекул примерно равна температуре подложки при низких температурах. Предполагаем также, что транспорт молекул в основном ограничивается диффузией через тонкий (порядка 1 мм по толщине)

приповерхностный ламинарный слой газа водорода. Выше этого слоя исходные компоненты и продукты реакции достаточно хорошо перемешаны благодаря конвекции.

Если развал металлоорганических молекул происходит на расстоянии свободного пробега молекул продуктов реакции от поверхности подложки, то встраивание этих молекул в кристаллическую решетку подложки происходит достаточно быстро. Скорость встраивания сравнима со скоростью испарения в вакуум. Однако рост пленки будет происходить только при избыточной концентрации газообразных компонент относительно равновесной концентрации. Продукты развала металлоорганических молекул могут также уходить от поверхности в конвекционный поток водорода путем диффузии через тот же приповерхностный слой, через который металлоорганические молекулы диффундировали к поверхности подложки. При более высоких температурах металлоорганические молекулы могут разваливаться, не доходя до поверхности подложки. В этом случае продукты развала, прежде чем достигнуть поверхности подложки, должны преодолеть оставшийся приповерхностный слой путем диффузии. Это замедляет процесс встраивания исходных молекул в кристаллическую решетку и увеличивает вероятность их ухода в конвекционный поток.

На примере ZnSe процессы испарения в водороде контролируются химической реакцией:



с константой реакции K_{ZnSe} :

$$K_{\text{ZnSe}} = \frac{P_{\text{Zn}}^0 \cdot P_{\text{H}_2\text{Se}}^0}{P_{\text{H}_2}}, \quad (6)$$

где P_{Zn}^0 и $P_{\text{H}_2\text{Se}}^0$ равновесные парциальные давления соответственно газообразного цинка и селеноводорода.

При плотности пара цинка ρ_{Zn} и средней скорости атомов цинка вдоль нормали к поверхности подложки \bar{v}_z , оценку для потока молекул цинка к поверхности подложки из объема газа, расположенного на расстоянии равном примерно длине свободного пробега молекул, можно получить по формуле:

$$J_{\text{Zn}} = \frac{\bar{v}_z \cdot \rho_{\text{Zn}}}{2 \cdot \mu_{\text{Zn}}}. \quad (7)$$

Учитывая далее, что:

$$\bar{v} = \frac{\bar{v}}{2} = \sqrt{\frac{2 \cdot kT}{\pi \cdot \mu_{Zn}}}, \quad (8)$$

$$\rho_{Zn} = \frac{3 \cdot P_{Zn}}{v^2} = \frac{P_{Zn} \cdot \mu_{Zn}}{kT}, \quad (9)$$

где \bar{v} и \bar{v}^2 - средняя и среднеквадратичная скорости молекул, k - постоянная Больцмана, T - температура подложки, μ_{Zn} - вес атома цинка, получаем:

$$J_{Zn} = \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{Zn} \cdot kT}} \cdot P_{Zn} \quad (10)$$

В условиях термодинамического равновесия этот поток равен потоку цинка, испаряющегося с поверхности. При давлении, избыточном над равновесным значением, и при условии, что все атомы цинка встраиваются в кристаллическую решетку, избыточный поток атомов Zn определяет скорость роста пленки:

$$v_{gr} = \frac{\mu_{ZnSe}}{\rho_{ZnSe}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{Zn} \cdot kT}} \cdot (P_{Zn} - P_{Zn}^0), \quad (11)$$

где μ_{ZnSe} и ρ_{ZnSe} - масса молекулы и плотность кристалла ZnSe. При стехиометрическом осаждении скорость роста может быть аналогичным образом записана через парциальные давления селеноводорода:

$$v_{gr} = \frac{\mu_{ZnSe}}{\rho_{ZnSe}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{H_2Se} \cdot kT}} \cdot (P_{H_2Se} - P_{H_2Se}^0), \quad (12)$$

где обозначения аналогичны обозначениям для цинка. Приравнивая правые части уравнений (11), (12) и учитывая связь между равновесными парциальными давлениями в уравнение (6) можно найти значения P_{Zn}^0 и $P_{H_2Se}^0$ как функции P_{Zn} и P_{H_2Se} . В общем случае не все молекулы, достигнув поверхности растущей пленки, встраиваются в узлы кристаллической решетки. Часть молекул возвращаются в паровую фазу. В МПЭ в этом случае обычно вводятся коэффициенты прилипания [7]. В данной модели этот фактор не учитывался, поскольку при атмосферном давлении процесс встраивания молекул в решетку, как будет показано ниже, не является лимитирующей стадией (за исключением может быть S при повышенных температурах).

При атмосферном давлении длина свободного пробега молекул составляет единицы микрон. Поэтому формулы (11) и (12) работают лишь в случае, когда

пары цинка и селеноводорода образуются в непосредственной близости к поверхности подложки. Если эти пары образуются на расстоянии h , заметно превышающем длину свободного пробега, то их молекулярный поток к поверхности будет определяться диффузией через слой толщиной h , который можно оценить по формуле:

$$J_{Zn}^d = D_{Zn} \cdot \frac{\Delta \rho_{Zn}}{h \cdot \mu_{Zn}} = D_{Zn} \cdot \frac{3 \cdot \Delta P}{h \cdot \mu_{Zn} \cdot \overline{v_{Zn}^2}}, \quad (13)$$

где D_{Zn} - коэффициент диффузии цинка определяется по формуле [16]:

$$D_{Zn} = \frac{\overline{v_{Zn}}}{3 \cdot \sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma_{Zn-H_2}}, \quad (14)$$

где $n = n_0 \cdot \frac{T}{T_0}$ - суммарная концентрация молекул, $n_0 = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ - концентрация молекул при атмосферном давлении и $T_0 = 273 \text{ К}$ и σ_{Zn-H_2} - эффективное поперечное сечение соударения атома цинка и молекулы водорода. Скорость роста, определяемая диффузией равна:

$$v_{gr} = \frac{\mu_{ZnSe}}{\rho_{ZnSe}} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3 \cdot h \cdot n \cdot \sigma_{Zn-H_2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{Zn} \cdot kT}} \cdot (P_{Zn} - P_{Zn}^0) \quad (15)$$

где P_{Zn}^0 в данном случае парциальное давление цинка вблизи поверхности. Видно, что формула (11) отличается от формулы (15) лишь вторым множителем. При разумных значениях $h = 0.1-1 \text{ мм}$ соотношение множителей равно $10^{-3}-10^{-4}$. Это означает, что скорость роста ограничена диффузионным транспортом молекул к поверхности роста и P_{Zn}^0 слабо отличается от равновесного значения. Уравнения (11) и (15) можно скомбинировать в единое уравнение, справедливое для любого значения h :

$$v_{gr} = \frac{\mu_{ZnSe}}{\rho_{ZnSe}} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot h \cdot n \cdot \sigma_{Zn-H_2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{Zn} \cdot kT}} \cdot (P_{Zn} - P_{Zn}^0) \quad (16)$$

Для описания транспорта металлоорганической молекулы $Zn(C_2H_5)_2$ к поверхности подложки можно также воспользоваться уравнениями (13) и (14), подставив ее параметры вместо параметров молекулы Zn. При этом если молекула разваливается на расстояние h от поверхности подложки, то вместо h в формуле (13) надо подставить $(H-h)$, где H – полная толщина диффузионного слоя. Кроме того, надо учесть отток образующихся паров цинка в конвективный

поток водорода. Этот отток будет характеризоваться диффузионным потоком, также описываемым уравнением (13), где вместо h надо снова подставить $(H-h)$, а вместо ΔP надо подставить P_{Zn} , поскольку в конвективном потоке концентрация цинка мала. (Предполагается, что металлоорганические молекулы не разваливаются в конвективном потоке.) Конечно, в реальном случае развал металлоорганических молекул будет происходить в пределах некоторой толщины диффузионного слоя. Учесть этот процесс довольно трудно. Для этого необходимо решить уравнение диффузии:

$$\frac{\partial C_{Zn(C_2H_5)_2}}{\partial t} = D_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot \frac{\partial^2 C_{Zn(C_2H_5)_2}}{\partial z^2} \quad (17)$$

где $C_{Zn(C_2H_5)_2}$ и $D_{Zn(C_2H_5)_2}$ - концентрация и коэффициент диффузии молекул диэтил цинка. Аналогичное уравнение записывается и для диметил селенида. Левая часть уравнения (17) определяется развалом молекулы при столкновении с молекулами водорода.

Развал металлоорганических молекул можно описать следующими итоговыми химическими реакциями [14]:



Эти реакции первого порядка, поскольку давление водорода много больше парциальных давлений металлоорганических молекул. Кроме того, обратная реакция маловероятна, поскольку требует одновременного столкновения трех молекул. Тогда изменение концентрации металлоорганических молекул в единицу времени пропорционально лишь концентрации этих молекул и уравнения (17) принимает вид:

$$K_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot C_{Zn(C_2H_5)_2} = D_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot \frac{\partial^2 C_{Zn(C_2H_5)_2}}{\partial z^2} \quad (20)$$

где $K_{Zn(C_2H_5)_2}$ - константа разложения диэтил цинка, зависящая от температуры газа. Граничными условиями этого уравнения являются заданная концентрация молекул диэтила цинка на границе $z = H$ и равенство диффузионного притока на этой границе интегралу левой части уравнения по толщине приповерхностного слоя от $z = 0$ до $z = H$. Аналогичное уравнение необходимо решить для определения профиля концентрации паров цинка (селеноводорода), являющегося продуктом разложения диэтил цинка (диметил селенида). При

этом образующийся цинк (селеноводород) делится на два диффузионных потока: один направлен к поверхности подложки, где происходит рост ZnSe, а другой направлен в сторону конвекционного потока водорода, который уносит его из реактора.

К сожалению, систему диффузионных уравнений с довольно сложными граничными условиями не удаются решить аналитически, что затрудняет анализ процесса роста. Поэтому в дальнейшем, для учета разложения металлоорганических молекул в газовой фазе на подступах к подложке мы используем некоторый эмпирический параметр h , температурная зависимость которого может быть представлена в виде:

$$h = 0.5 \cdot H \cdot \left[1 + \tanh\left(\frac{T - T_0}{T_1}\right) \right] \quad (21)$$

где T_0 и T_1 – подгоночные параметры. При температуре подложке T меньшей ($T_0 - T_1$) металлоорганические молекулы успевают достигнуть поверхности подложки и разваливаются непосредственно у этой поверхности. Температура T_0 является характерной температурой разложения металлоорганических молекул данного типа. Из-за наличия значительного градиента температуры в газовой фазе вблизи поверхности подложки и резкой зависимости константы разложения, вероятность развала металлоорганических молекул быстро падает при удалении от поверхности подложки. При температурах $(T_0 - T_1) < T < (T_0 + T_1)$ основная доля молекул будет разлагаться уже внутри диффузионного слоя толщиной H . Наконец, при $T > (T_0 + T_1)$ разложение молекул идет на границе между малоподвижным приповерхностным слоем и конвективным потоком водорода. Параметр T_1 определяет температурный градиент, который устанавливается вблизи поверхности подложки при температуре T_0 . Далее будем учитывать, что когда металлоорганические молекулы разлагаются в газовой фазе, то температура разложения существенно отличается от температуры подложки. Поэтому при последующем анализе зависимости скорости роста пленки от температуры подложки, в температурную зависимость констант реакций разложения будет подставляться не температура подложки, а эффективная температура, определяемая по формуле:

$$T^* = 0.5 \cdot \{T \cdot [\text{sign}(T) - \text{sign}(T - T_0)] + T_0 \cdot [\text{sign}(T - T_0) + 1]\} \quad (22)$$

При $T < T_0$ эффективная температура $T^* = T$, а при $T > T_0$ равна $T^* = T_0$.

На языке парциальных давлений условия сохранения количества цинка и селеноводорода можно записать в виде:

$$A_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot (P_{Zn(C_2H_5)_2}^{in} - P_{Zn(C_2H_5)_2}) = \frac{K_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot P_{Zn(C_2H_5)_2}}{\sqrt{2\pi \cdot \mu_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot kT}} = B_{Zn} \cdot (P_{Zn} - P_{Zn}^0) + A_{Zn} \cdot P_{Zn} \quad (23)$$

$$A_{(CH_3)_2Se} \cdot (P_{(CH_3)_2Se}^{in} - P_{(CH_3)_2Se}) = \frac{K_{(CH_3)_2Se} \cdot P_{(CH_3)_2Se}}{\sqrt{2\pi \cdot \mu_{(CH_3)_2Se} \cdot kT}} = B_{H_2Se} \cdot (P_{H_2Se} - P_{H_2Se}^0) + A_{H_2Se} \cdot P_{H_2Se} \quad (24)$$

где $P_{Zn(C_2H_5)_2}^{in}$ и $P_{(CH_3)_2Se}^{in}$ - парциальные давления металлоорганических компонент на входе реактора, $K_{Zn(C_2H_5)_2}$ и $K_{(CH_3)_2Se}$ - константы реакций разложения металлоорганических молекул, а коэффициенты пропорциональности представляются в виде:

$$A_{Zn} = \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot (H-h) \cdot n \cdot \sigma_{Zn-H_2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{Zn} \cdot kT}}, \quad (25a)$$

$$A_{H_2Se} = \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot (H-h) \cdot n \cdot \sigma_{H_2Se-H_2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{H_2Se} \cdot kT}}, \quad (25б)$$

$$B_{Zn} = \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot h \cdot n \cdot \sigma_{Zn-H_2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{Zn} \cdot kT}}, \quad (25в)$$

$$B_{H_2Se} = \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot h \cdot n \cdot \sigma_{H_2Se-H_2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{H_2Se} \cdot kT}}, \quad (25г)$$

$$A_{Zn(C_2H_5)_2} = \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot (H-h) \cdot n \cdot \sigma_{Zn(C_2H_5)_2-H_2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot kT}}, \quad (25д)$$

$$A_{(CH_3)_2Se} = \frac{1}{\left(1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot (H-h) \cdot n \cdot \sigma_{(CH_3)_2Se-H_2}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot \mu_{(CH_3)_2Se} \cdot kT}}, \quad (25е)$$

Условия (23) и (24) вместе с условием стехиометрического роста:

$$B_{Zn} \cdot (P_{Zn} - P_{Zn}^0) = B_{H_2Se} \cdot (P_{H_2Se} - P_{H_2Se}^0) \quad (26)$$

и соотношением (6), связывающим равновесные значения парциальных давлений цинка и селеноводорода, образуют систему шести уравнений и шестью неизвестными $P_{Zn(C_2H_5)_2}$, $P_{(CH_3)_2Se}$, P_{Zn} , P_{H_2Se} , P_{Zn}^0 , $P_{H_2Se}^0$. Эта система имеет аналитическое решение. Подставляя найденное решение в уравнение (16),

получаем формулу для скорости роста:

$$v_{gr} = \frac{1}{2 \cdot \rho_{ZnSe}} \cdot \frac{\mu_{ZnSe}}{\mu_{Zn}} \cdot \left[\frac{A_{Zn}^* \cdot P_{Zn(C_2H_5)_2}^{in} + A_{H_2Se}^* \cdot P_{(CH_3)_2Se}^{in} -}{-\sqrt{\left(A_{Zn}^* \cdot P_{Zn(C_2H_5)_2}^{in} - A_{H_2Se}^* \cdot P_{(CH_3)_2Se}^{in}\right)^2 + 4 \cdot B_{Zn}^* \cdot B_{H_2Se}^* \cdot K_{ZnSe} \cdot P_{H_2}}} \right] \quad (27)$$

где

$$A_{Zn}^* = \frac{A_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot K_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot B_{Zn}}{\left(A_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot \sqrt{2\pi \cdot \mu_{Zn(C_2H_5)_2} \cdot kT} + K_{Zn(C_2H_5)_2}\right) \cdot (A_{Zn} + B_{Zn})} \quad (28a)$$

$$A_{H_2Se}^* = \frac{A_{(CH_3)_2Se} \cdot K_{(CH_3)_2Se} \cdot B_{H_2Se}}{\left(A_{(CH_3)_2Se} \cdot \sqrt{2\pi \cdot \mu_{(CH_3)_2Se} \cdot kT} + K_{(CH_3)_2Se}\right) \cdot (A_{H_2Se} + B_{H_2Se})} \quad (28б)$$

$$B_{Zn}^* = \frac{A_{Zn} \cdot B_{Zn}}{(A_{Zn} + B_{Zn})} \quad (28в)$$

$$B_{H_2Se}^* = \frac{A_{H_2Se} \cdot B_{H_2Se}}{(A_{H_2Se} + B_{H_2Se})} \quad (28г)$$

Аналогичные формулы можно получить и для других бинарных соединений ZnS, CdSe и CdS.

Константы равновесия химических реакций K_{ZnSe} , K_{ZnS} , K_{CdSe} и K_{CdS} хорошо известны [17]. Значительно хуже известны константы разложения $K_{Zn(C_2H_5)_2}$ и $K_{(CH_3)_2Se}$ для соответствующих металлоорганических молекул. Их можно оценить из температурной зависимости скорости роста в диапазоне относительно низких температур, когда скорость роста лимитируется процессом разложения этих молекул. Действительно, при низких температурах вторым слагаемым под корнем в уравнении (27) можно пренебречь, и тогда скорость роста будет пропорциональна либо P_{Zn} , либо P_{H_2Se} в зависимости от того, какой из членов: $A_{Zn}^* \cdot P_{Zn(C_2H_5)_2}^{in}$ или $A_{H_2Se}^* \cdot P_{(CH_3)_2Se}^{in}$ больше. В свою очередь при низких температурах коэффициенты A_{Zn}^* и $A_{H_2Se}^*$ соответственно пропорциональны константам $K_{Zn(C_2H_5)_2}$ и $K_{(CH_3)_2Se}$, температурная зависимость которых может быть представлена в виде:

$$K = K^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT^*}\right) \quad (29)$$

где R - газовая постоянная, K^0 - константа, не зависящая от температуры, и E_a - энергия активации реакции. Типичные значения энергии активации ростового процесса с участием диэтил цинка и диметил селенида составляют величину примерно 100 кДж/моль или 1.3 эВ на молекулу ZnSe [10]. Обычно считается,

что молекулы диэтил цинка разваливаются при более низких температурах, поэтому энергия активации роста при не сильном превышении потока диметил селенида над потоком диэтил цинка фактически соответствует энергии активации развала молекул диметил селенида.

Парциальные давления металлоорганических соединений над диффузионным слоем связывались с исходными потоками следующим образом:

$$P_{Zn(C_2H_5)_2}^{in} = \frac{J_{Zn(C_2H_5)_2}^{in}}{J_{H_2}^{in} \cdot \rho_{H_2}} \quad (30)$$

где $J_{Zn(C_2H_5)_2}^{in}$ -исходный поток в единицах моль/мин, $J_{H_2}^{in}$ - суммарный поток водорода в единицах л/мин и $\rho_{H_2} = 1/22.4$ моль/л·атм. Толщина диффузионного слоя была порядка 1 мм и использовалась в качестве одного из подгоночных параметров для согласования абсолютных значений расчетной и экспериментальной скоростей роста в максимуме температурной зависимости. Предполагалось, что толщина диффузионного слоя зависит только от общего потока и давления водорода, а также от конструкции реактора, но не зависит от типа выращиваемого соединения. Коэффициенты диффузии в значительной степени зависят от эффективного сечения столкновения между диффундирующими молекулами и молекулами водорода. К сожалению, эти сечения не известны. Исходя из данных о химических длинах связи атомов в молекулах и радиусов самих атомов [18], мы оценили эти сечения величинами, представленными в таблице 1. В этой же таблице представлены и другие данные, которые были использованы в расчетах. Несмотря на достаточно большое число параметров, которые недостаточно хорошо известны, и в той или иной мере были параметрами подгонки к экспериментальным результатам, тем не менее, выбор этих параметров практически однозначен, поскольку предметом подгонки была температурная зависимости в большом интервале температур, причем для четырех различных соединений: ZnSe, ZnS, CdSe и CdS.

Таблица 1. Значения используемых в расчете параметров: предэкспоненциального множителя $K_{II}^0 (K_{VI}^0)$ и энергии активации $E_{a,II} (E_{a,VI})$ константы разложения металлоорганических молекул, содержащих элемент II (VI) группы периодической таблицы

элементов; параметров $T_{0,II}$ ($T_{0,VI}$) и $T_{1,II}$ ($T_{1,VI}$) в температурной зависимости эффективного расстояния от поверхности подложки, где происходит разложение металлоорганических молекул; толщины диффузионного слоя H ; эффективных сечений столкновения различных молекул с молекулами водорода σ_{Zn-H_2} , σ_{Cd-H_2} , $\sigma_{H_2Se-H_2}$, $\sigma_{H_2S-H_2}$, $\sigma_{Zn(C_2H_5)_2-H_2}$, $\sigma_{Cd(CH_3)_2-H_2}$, $\sigma_{(CH_3)_2Se-H_2}$, $\sigma_{(C_2H_5)_2S-H_2}$; и ВХОДНЫХ ПОТОКОВ металлоорганических молекул $J_{Zn(C_2H_5)_2}^{in}$, $J_{Cd(CH_3)_2}^{in}$, $J_{(CH_3)_2Se}^{in}$, $J_{(C_2H_5)_2S}^{in}$.

	ZnSe	ZnS	CdSe	CdS
$\log(K_{II}^0)$,	5.9	5.9	7.0	7.0
$\log(K_{VI}^0)$,	4.2	2.3	4.2	2.3
$E_{a,II}$, кДж/моль	127	127	127	127
$E_{a,VI}$, кДж/моль	102	94	102	94
$T_{0,II}$, К	840	840	670	670
$T_{0,VI}$, К	840	1100	840	1100
$T_{1,II}$, К	40	40	35	35
$T_{1,VI}$, К	40	80	40	80
H , мм	0.7	0.7	0.7	0.7
σ_{Zn-H_2} , нм ²	0.11	0.11		
σ_{Cd-H_2} , нм ²			0.15	0.15
$\sigma_{H_2Se-H_2}$, нм ²	0.34		0.34	
$\sigma_{H_2S-H_2}$, нм ²		0.28		0.28
$\sigma_{Zn(C_2H_5)_2-H_2}$, нм ²	0.63	0.63		
$\sigma_{Cd(CH_3)_2-H_2}$, нм ²			0.4	0.4
$\sigma_{(CH_3)_2Se-H_2}$, нм ²	0.47		0.47	
$\sigma_{(C_2H_5)_2S-H_2}$, нм ²		0.8		0.8
$J_{Zn(C_2H_5)_2}^{in}$, 10^{-5}	3.5	2.8		
$J_{Cd(CH_3)_2}^{in}$, 10^{-5}			1.8	7.8
$J_{(CH_3)_2Se}^{in}$, 10^{-5}	14		14	
$J_{(C_2H_5)_2S}^{in}$, 10^{-5}		22		22

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными кривыми представлено на рис. 3. Достаточно хорошее совпадение расчета с экспериментом наблюдается при энергиях активации развала металлоорганических молекул, равных 102 кДж/моль, 94 кДж/моль, 127 кДж/моль и 127 кДж/моль соответственно для диметил селенида, диэтил

сульфида, диэтил цинка и диметил кадмия. Если не учитывать возможность развала металлоорганических молекул до достижения ими поверхности роста, то не удаются достаточно хорошо описать форму температурной зависимости

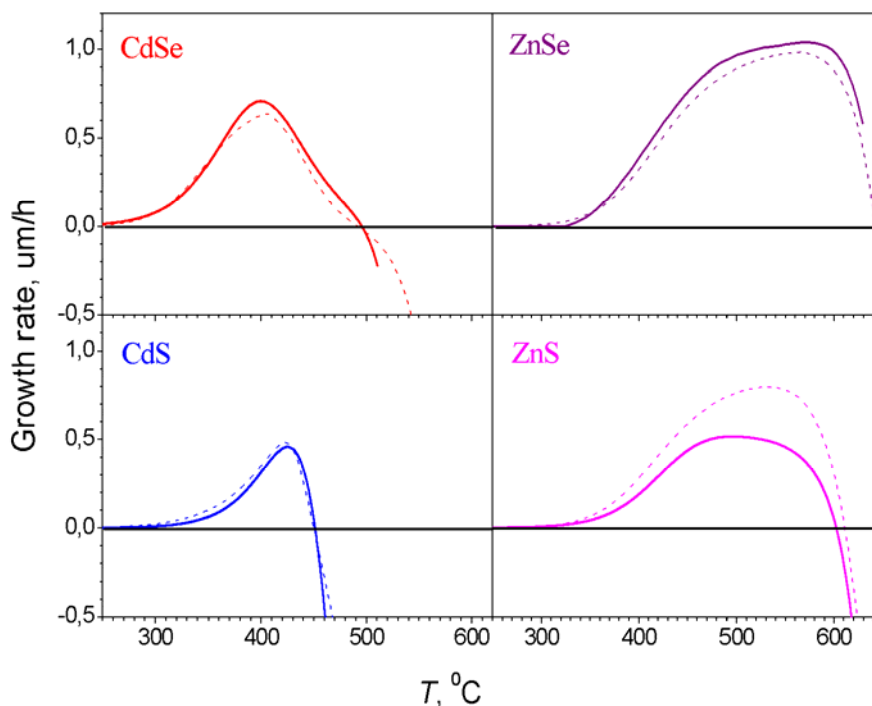


Рис. 3. Сравнение расчетных (пунктирные кривые) и экспериментальных (сплошные кривые) температурных зависимостей скорости роста для четырех бинарных соединений ZnSe, ZnS, CdSe и CdS.

скорости роста при высоких температурах, особенно в случае CdSe. В случае ZnS экспериментальная скорость роста заметно меньше чем расчетная. Видимо, это связано с уменьшением коэффициента прилипания S при повышенных температурах, что не учитывалось в расчетах. Подгоночные параметры T_0 и T_1 представлены в таблице 1.

Заключение.

В данной работе предложена относительно простая и удобная для оценочных расчетов модель эпитаксиального роста пленок ZnSe, ZnS, CdSe и CdS из металлоорганических соединений, которая позволяет качественно объяснить наблюдаемую температурную зависимость скорости роста для этих

пленок. Конечно, ряд сделанных допущений требует дальнейшего обоснования. Это относится в первую очередь к использованию эмпирической формулы для эффективного расстояния от подложки, на котором происходит разложение металлоорганических молекул. Тем не менее, полученное уже в данной модели хорошее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей позволяет провести анализ роста твердых растворов, необходимых для формирования квантоворазмерных структур.

Авторы благодарят Кузнецова П.И. за полезные обсуждения полученных результатов и помощь в работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-02-16877 и 05-02-16390), программы “Ведущие научные школы” (грант НШ-6055.2006.2), программ фундаментальных исследований РАН “Когерентное оптическое излучение полупроводниковых соединений и структур”, “Новые материалы и структуры” и “Квантовые наноструктуры”, а также Учебно-научного комплекса ФИАН.

Литература.

- [1] G.B. Stringfellow. *J. Cryst. Growth*, **68**, 111 (1984).
- [2] H. Seki and A.Koukitu. *J. Cryst. Growth*, **74**, 172 (1986).
- [3] A. Koukitu, T. Taki, N. Takahashi, H. Seki. *J. Crystal Growth*, **197**, 99 (1999).
- [4] A.Yu. Egorov, A.R. Kovsh, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, C.W. Tu. *J. Cryst. Growth*, **188**, 69 (1998).
- [5] Yu.E. Egorov, A.I. Zhmakin. *Computation Materials Science*, **11**, 204 (1998).
- [6] Simulation software package for compound semiconductor growth by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, PROCOM, http://www.crosslight.com/Product_Overview/mini-brochure/procom_mini_brochure.pdf
- [7] S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, P.S. Kop'ev, J.R. Kim, H.D. Jung, H.S. Park. *J. Cryst. Growth*, **159**, 16 (1996).
- [8] S. Ivanov, S. Sorokin, I. Krestnikov, N. Faleev, B. Ber, I. Sedova, Yu. Kudryavtsev, P. Kop'ev. *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 70 (1998).
- [9] D.W. Kisker and A.G. Zawadzki. *J. Cryst. Growth*, **89**, 378 (1988).
- [10] H. Mitsuhashi, I. Mitsuishi and H. Kukimoto. *J. Cryst. Growth*, **77**, 219 (1986).
- [11] P. Prete, N. Lovergine, C. Zanotti-Fregonara, A.M. Mancini, L.M. Smith, S.A.

- Rushworth. J. Cryst. Growth, **209**, 279 (2000).
- [12] Y. Fujita. J. Cryst. Growth, **221**, 382 (2000).
- [13] H. Uda, H. Yonezawa, Y. Ohtsubo, M. Kosaka, H. Sonomura. Solar Energy Materials & Solar Cells, **75**, 219 (2003).
- [14] P.I. Kuznetsov, G.G. Yakushcheva, V.A. Jitov, L.Yu. Zakharov, B.S. Shchamkhalova, V.I. Kozlovsky, D.A. Sannikov, Ya.K. Skasyrsky, M.D. Tiberi. physica status solidi (c), **3**, 771 (2006).
- [15] V.I. Kozlovsky, V.P. Martovitsky, D.A. Sannikov, P.I. Kuznetsov, G.G.Yakushcheva, V.A. Jitov. J. Cryst. Growth, **248**, 62 (2003).
- [16] Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. *Справочник по физике* (М., Наука, 1971 г.) с.213.
- [17] H. Hartmann, R. Mach and B. Selle. *Wide gap II-VI compounds as electronic materials*, in Current Topics in Materials Science, edited by E. Kaldis (North-Holland Publishing Company, 1982) v.9, p.373.
- [18] А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. *Свойства неорганических соединений*. Справочник. (Л. Химия, 1983) гл.2, с.56.

**Simulation of growth rate in metalorganic vapor phase epitaxy
of CdS, CdSe, ZnSe and ZnS films.**

V.I. Kozlovsky, D.A. Sannikov

*P.N. Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Leninsky prospect 53*

E-mail:vikoz@mail1.lebedev.ru

Abstract. Temperature dependence of growth rate in metalorganic vapor phase epitaxy of ZnSe, ZnS, CdSe and CdS films on GaAs substrate was investigated. A model for calculation such a dependence was developed also. The model takes into account the temperature dependences of metalorganic molecular decomposition reaction, the transport of the molecules to the substrate surface through a slow-moving surface gas layer and thermodynamic relations on the substrate surface. Calculations fulfilled on basis of the model give good fit with experimental results.

PACS: 81.15.Gh, 81.05.Dz, 81.10.Aj