

ВЛИЯНИЕ РЕКОНСТРУКЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ПРОЦЕССЫ ВСТРАИВАНИЯ МЫШЬЯКА ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Экспериментально определен коэффициент встраивания (S_{As}) мышьяка из потока молекул As_2 и As_4 при молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) GaAs. Установлено, что S_{As} не зависит от молекулярной формы мышьяка в потоке, падающего на ростовую поверхность. Показано, что S_{As} зависит от реконструкционного состояния ростовой поверхности GaAs(001). Поверхность с реконструкциями (4×2) и (2×4) характеризуется максимальными значениями S_{As} , равными 0,42 и 0,75 соответственно. Получены зависимости скорости и коэффициента встраивания As от температуры подложки (T_s) и плотности падающего потока мышьяка при МЛЭ GaAs.

Ключевые слова: GaAs, поверхность, МЛЭ, ДБЭО, реконструкционное состояние.

Введение

Наличие достоверной информации о влиянии условий роста на встраивание мышьяка при МЛЭ GaAs является необходимым условием как для построения адекватной модели роста GaAs, так и при выборе оптимальных технологических режимов изготовления многослойных гетероструктур. Одной из основных характеристик роста является коэффициент встраивания мышьяка (S_{As}) – отношение числа атомов, встроившихся в растущий слой, к полному числу атомов, поступивших на ростовую поверхность за единицу времени. Еще в 1977 г. К. Фоксон и Б. Джойс выдвинули предположение, что встраивание мышьяка при росте GaAs существенным образом зависит от того, в какой молекулярной форме (As_2 или As_4) он поступает на ростовую поверхность [1]. На основании этих данных была выдвинута модель роста GaAs при МЛЭ (модель Фоксона – Джойса), основанная на предположении о существовании принципиальных различий в механизмах встраивания молекул As_2 и As_4 . Предполагалось, что молекулы As_4 встраиваются в кристалл в результате парной диссоциации, а молекулы As_2 – в результате простой диссоциации. Из двух молекул As_4 четыре атома As встраиваются в решетку

GaAs, а другие четыре десорбируются в виде молекулы As_4 . Следствием этой модели является вывод о том, что $S_{As2} \leq 1$, а S_{As4} не может превышать значение 0,5.

В исследованиях, проведенных позже другими авторами [2–5], были получены данные, противоречащие этой модели. Так, в работе [2] сравнивалась эффективность стабилизации ростовой поверхности GaAs, а также других арсенидов мышьяком в различных молекулярных формах. Авторы сделали вывод о том, что использование димеров мышьяка, по сравнению с тетрамерами, не приводит к усилению стабилизации поверхности роста и даже ведет к некоторому снижению. В работе [3] из термодинамического анализа перехода поверхностной структуры (3×1) в (4×2) на GaAs(001) авторы делают вывод о том, что S_{As4} должен быть больше чем 0,5, не менее чем на 20 %. К сожалению, в работах [2; 3] не проводилось прямого измерения падающего потока мышьяка. В [4] экспериментально определен S_{As4} при МЛЭ GaAs. Найдено, что S_{As4} значительно превышает значение 0,5 для широкого диапазона условий роста. В [5] было обнаружено отсутствие влияния молекулярной формы мышьяка на стехиометрию поверхности растущей пленки GaAs. Было установлено, что на фазовых диаграммах,

построенных для молекул As_4 и As_2 , положение границ между областями, соответствующими поверхностным сверхструктурам (2×4) и (3×1), совпадает (с точностью 15 %). Это означало, что стехиометрия поверхностного слоя растущей пленки не изменяется при переходе от одного типа молекул к другому при прочих равных условиях.

С целью выяснения причин несовпадения результатов, представленных в литературе, в настоящей работе было проведено комплексное исследование влияния условий роста на встраивание мышьяка из потока молекул As_4 и As_2 при МЛЭ GaAs.

Эксперимент

Все измерения были проведены на модернизированной установке МЛЭ «Штат». В эксперименте использовалась подложка GaAs с ориентацией $(001) \pm 0,5^\circ$. Термопара для измерения температуры подложки располагалась в отверстии молибденового держателя на расстоянии 0,4 мм от поверхности, к которой с помощью индия закреплялась подложка. Для получения потока Ga, использовался твердотельный молекулярный источник (МИ). Для получения потоков молекул As_4 и As_2 применялся вентильный источник с зоной крекинга. Для получения потока молекул As_4 температура зоны крекинга поддерживалась при $400^\circ C$, для получения потока As_2 – при $950^\circ C$. Установка была оборудована дифрактометром быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Датчики ионизационного вакуумметра и кварцевого измерителя толщины были закреплены на манипуляторах, поворотом которых они могли быть помещены на позицию подложки [4].

В процессе МЛЭ GaAs часть мышьяка, поступающего на поверхность роста, встраивается в кристалл, оставшаяся часть десорбируется. При температурах роста до $640^\circ C$ десорбцией галлия с поверхности роста можно пренебречь, поэтому при избытке мышьяка (мышьякстабилизированные условия роста) весь галлий, поступающий на поверхность, встраивается в кристалл. При этом скорость роста определяется поступающим потоком галлия. Из условия стехиометрии следует, что плотности потоков мышьяка (J_{As}) и галлия (J_{Ga}), встроившихся в кристалл (скорости встраивания) всегда равны

между собой. При недостатке мышьяка (галлийстабилизированные условия роста) часть галлия встраивается, а оставшаяся часть накапливается на ростовой поверхности в виде капель. В этом случае скорость роста лимитируется скоростью поступления мышьяка и ДБЭО-осцилляции отражают кинетику встраивания As (As-ДБЭО-осцилляции). Проведение экспериментов в Ga-стабилизированном режиме позволило исследовать влияние условий проведения процесса МЛЭ на встраивание мышьяка в растущий слой.

При определении S_{As} скорость встраивания мышьяка была получена из величины скорости роста слоев GaAs в галлийстабилизированном режиме. Методика измерения скорости роста по периоду осцилляций интенсивности зеркального рефлекса (ЗР) картины ДБЭО хорошо отработана как для As-стабилизированных [6; 7], так и для Ga-стабилизированных [8; 9] условий роста. Достоверное измерение плотности поступающего к подложке потока мышьяка было проведено с помощью ионизационного вакуумметра, откалиброванного по разработанной нами методике [4], основанной на использовании кварцевого измерителя толщины.

При исследовании зависимости скорости встраивания мышьяка из потока молекул As_4 и As_2 от T_s нами была использована последовательность действий, подобная примененной в работе [9]. В As-стабилизированных условиях проводился рост гомоэпитаксиальной пленки GaAs при выбранных T_s и потоке мышьяка. В определенный момент рост прерывался закрытием заслонки МИ Ga. В потоке мышьяка происходило выглаживание поверхности роста до достижения постоянной интенсивности ЗР картины ДБЭО. Затем вентиль источника мышьяка закрывался. После закрытия вентиля давление мышьяка в зоне подложки падало в 20–50 раз в зависимости от используемого потока мышьяка. При закрытой заслонке As_4 открывалась заслонка Ga, и на подложку напылялось от 4 до 15 монослоев Ga. Затем МИ Ga закрывался, и открывался поток мышьяка. В этот момент начинался рост в недостатке As и наблюдались As-ДБЭО-осцилляции. При этом Ga, напыленный на поверхность, является ограниченным источником большой мощности и не лимитирует скорость роста до момента своего истощения. На рис. 1 показано

изменение интенсивности ЗР при проведении описанных выше действий. Данная методика получения As-ДБЭО-осцилляций позволяет проводить заращивание поверхности перед каждым измерением в условиях избытка As. Периодическое заращивание позволило избежать деградации поверхности при росте в Ga-стабилизированных условиях.

Наблюдение As-ДБЭО-осцилляций по описанной выше методике в широком диапазоне изменений условий МЛЭ невозможно. При отсутствии осцилляций изменение интенсивности ЗР картины ДБЭО имеет характер, сходный с представленным на рис. 1: при напылении галлия происходит резкое уменьшение интенсивности, после открытия потока мышьяка через некоторое время интенсивность резко увеличивается. В работе [10] было показано, что резкое увеличение интенсивности ЗР при нахождении поверхности в потоке As после нанесения на нее нескольких монослоев Ga связано с тем, что весь осажденный Ga встроился в растущий слой. Поэтому промежуток времени от момента открытия заслонки As до резкого увеличения интенсивности ЗР позволяет вычислить величину скорости встраивания As. Использование результатов работы [10] позволило значительно расширить область условий МЛЭ при изучении встраивания As.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости S_{As_2} и S_{As_4} от T_s . Поверхностная структура (ПС) во время нахождения поверхности в потоке As, после нанесения нескольких монослоев Ga, была (2×4) для всех T_s . Видно, что S_{As_2} и S_{As_4} совпадают по величине с точностью $\pm 10\%$ при всех температурах измерения. Для проверки этого вывода в других условиях роста были проведены сравнительные эксперименты по встраиванию мышьяка из потока молекул As_4 и As_2 .

Использовалась следующая методика. С помощью КИТ было установлено, что J_{As} (в атомарном выражении) из вентильного МИ не зависит от температуры зоны крекинга. Поэтому при изменении температуры зоны крекинга от 400 до 950 °C и обратно происходило только изменение молекулярной формы As, покидающего МИ, без изменения его ко-

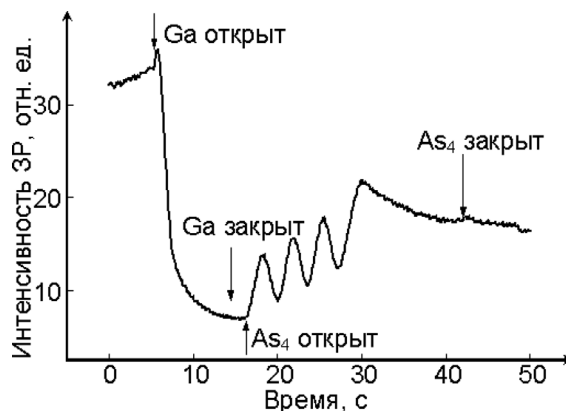


Рис. 1. Зависимость интенсивности ЗР от времени при наблюдении As-ДБЭО-осцилляций

личества в атомарном выражении. Время, необходимое для установления стационарного температурного режима в зоне крекинга, составляло не более 5 минут. При выбранной T_s и J_{As} записывалось изменение интенсивности ЗР при операции с потоками Ga и As для определения скорости встраивания As из потока молекул As_4 . На следующем этапе резко увеличивалась температура зоны крекинга до 950 °C, и после 5-минутной выдержки проводилась запись изменений интенсивности ЗР при аналогичной операции с потоками Ga и As для определения скорости встраивания As уже из потока молекул As_2 . На рис. 3 приведены зависимости интенсивности ЗР от времени, полученные при проведении измерений скоростей встраивания As из потоков молекул As_4 и As_2 . Зависимости совмещены по моменту открытия заслонки Ga. Данные

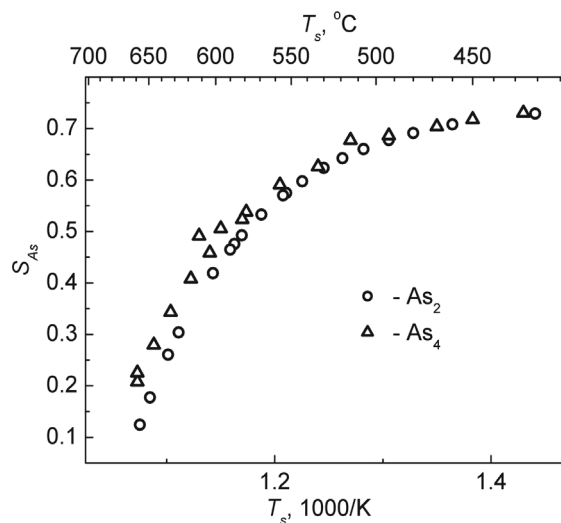


Рис. 2. Зависимости S_{As_2} и S_{As_4} от T_s для $J_{As_4} = 7,8 \cdot 10^{14}$ молекул/см²с (треугольники) и $J_{As_2} = 1,25 \cdot 10^{15}$ молекул/см²с (круги)

получены при $T_s = 551$ °С, расход As из источника составлял $6 \cdot 10^{14}$ атомов/см²с, Ga – $6,3 \cdot 10^{14}$ атомов/см²с, ПС при напылении и As_4 , и $As_2 - (4 \times 2)$.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 3, позволяет сделать вывод о том, что в данных условиях МЛЭ GaAs имеет место равенство с точностью ± 5 % скоростей встраивания As из потока молекул As_4 и As_2 . Такие же эксперименты были проведены при других расходах As и значениях T_s , когда на поверхности роста во время напыления As наблюдались ПС (4×6) , $(3 \times 1(6))$ и (2×4) . Во всех случаях наблюдалось равенство скоростей встраивания As из потоков молекул As_4 и As_2 . ПС, наблюдаемые на ростовой поверхности при напылении As_4 и As_2 после осаждения Ga, были одинаковыми. Таким образом, эксперименты по встраиванию As из потока молекул As_4 и As_2 при МЛЭ GaAs показали, что скорость (а следовательно, и коэффициент) встраивания As не зависит от того, в какой молекулярной форме мышьяк поступает к поверхности роста.

На рис. 4 приведена зависимость S_{As_4} от T_s для $J_{As_4} = 1,6 \cdot 10^{14}$ молекул/см²с. Вертикальными линиями и стрелками указаны области существования ПС, которые наблюдались на поверхности роста во время встраивания As. Промежуток между вертикальными линиями, не отмеченный стрелками, относится к области существования переходных ПС (4×6) и $(3 \times 1(6))$. Видно (см. рис. 4), что зависимость S_{As_4} от T_s при постоянном потоке As_4 имеет изломы при смене ПС. Изломы отсутствуют на зависимости, полученной для пото-

ка As_4 $7,8 \cdot 10^{14}$ молекул/см²с (см. рис. 2). При этом потоке при встраивании As наблюдалась ПС (2×4) при всех T_s . Это свидетельствует о том, что скорость встраивания As в растущую пленку GaAs зависит от того, какая ПС имеет место на ростовой поверхности. Эксперименты, проведенные в разных условиях, позволили установить, что ПС (4×2) характеризуется максимальным значением S_{As} равным 0,42, а ПС (2×4) – максимальным значением S_{As} , равным 0,75. В области существования переходных ПС S_{As} также зависит от того, какая ПС присутствует на ростовой поверхности, но оценить количественно эти изменения в ходе экспериментов не удалось. Это связано с тем, что область существования переходных ПС узка.

Так как, согласно полученным результатам, S_{As} при росте в условиях существования на ростовой поверхности ПС (2×4) значительно отличается по величине от S_{As} при росте в условиях существования ПС (4×2) , то при переходе от As-стабилизированных условий роста к Ga-стабилизированным скорость роста GaAs должна меняться скачком. Следующий эксперимент подтвердил это предположение. При фиксированных значениях J_{As} и T_s была построена зависимость скорости роста GaAs от поступающего потока Ga. Скорость роста определялась из периода ДБЭО-осцилляций. При определенном пороговом значении потока галлия происходит переход от As- к Ga-обогащенной поверхности роста. Увеличение потока Ga выше определенной величины приводило к смене режимов роста. При меньших потоках Ga скорость роста пленки опре-

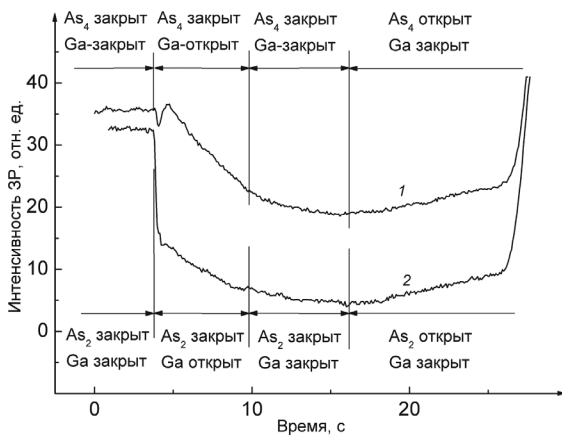


Рис. 3. Зависимость интенсивности ЗР от времени для эксперимента с потоком молекул As_4 (кривая 1) и As_2 (кривая 2)

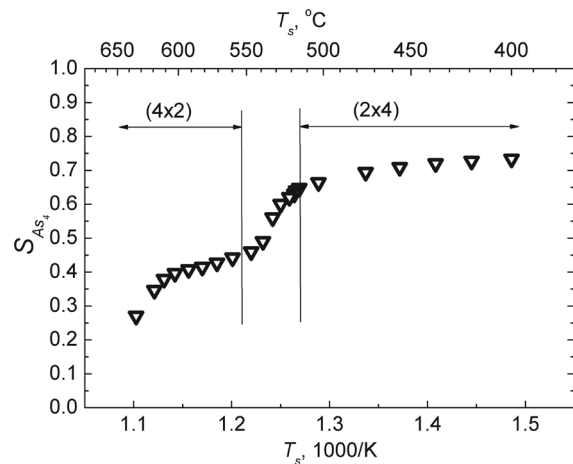


Рис. 4. Зависимость S_{As_4} от T_s для $J_{As_4} = 1,6 \cdot 10^{14}$ мол./м²с

деляется потоком Ga, при больших – потоком As. Если бы при смене режимов роста S_{As} не изменялся, то скорость роста оставалась бы после перехода к Ga-условиям постоянной (лимитированной потоком As) и равной скорости в момент перехода к Ga-условиям. На самом деле в момент смены условий роста скорость роста уменьшается скачком и после этого остается постоянной. На рис. 5 представлены ДБЭО-осцилляции, отражающие момент перехода от As- к Ga-условиям роста. При открытии заслонки Ga какое-то время рост проходит в As-условиях (наблюдается ПС (2 × 4)). После происходит переход к Ga-условиям с ПС (4 × 2). Отношение периодов осцилляций $\tau_1 / \tau_2 = 0,6$ близко по значению к отношению S_{As} в Ga- и As-стабилизированных условиях – $0,42 / 0,75 = 0,56$. На рис. 6 приведена зависимость S_{As4} от J_{Ga} при $T_s = 550$ °C для $J_{As4} = 4,6 \cdot 10^{14}$ молекул/см²с. Значения S_{As4} были получены из результатов описанного выше эксперимента. Аналогичные результаты были получены и для потока молекул As_2 .

В [11] также было получено, что скорость роста GaAs уменьшается скачком при смене режимов роста. Но этот факт в работе получил иное объяснение. Кроме того, в [11] получено, что максимальный S_{As2} равен 0,75. Это значение совпадает с нашим результатом. Полученные в [2] данные о том, что в потоке молекул As_2 не удается получить As-стабилизированную поверхность GaAs(001) при более высокой T_s , чем для эквивалентного потока молекул As_4 , могут быть объяснены равной эффективностью встраивания As как из потока As_2 , так и из потока As_4 . Различие между S_{As} для разных поверхностных структур на

GaAs(001) могло явиться причиной получения недостоверных данных в работе [1], поскольку во время экспериментов структурное состояние поверхности GaAs(001) не контролировалось.

Резкое изменение эффективности встраивания мышьяка при переходе от As- к Ga-стабилизированным условиям может являться причиной наблюдаемого в работе [12] гистерезиса в положении на фазовой диаграмме поверхности GaAs(001) границы между областями существования As-стабилизированной ПС (2×4) и Ga-стабилизированной ПС (4×2).

Резкое уменьшение S_{As} при переходе от As- к Ga-стабилизированным условиям является причиной неустойчивости процесса роста, проводимого в условиях слабого As-обогащения, близких к границе с Ga-стабилизированными условиями. Такие условия являются предпочтительными при росте высокосовершенных слоев GaAs [13]. Рост же в Ga-условиях ведет к полной деградации морфологии поверхности. Переход от As- к Ga-условиям в этом режиме требует незначительных изменений величины J_{As} или J_{Ga} либо небольшой неоднородности нагрева подложки. Обратный же переход требует значительно больших изменений этих параметров. Поэтому, если переход от As- к Ga-условиям осуществился в результате флуктуации параметров роста, обратный переход после возвращения к нормальным значениям будет уже невозможен. В установках МЛЭ однородность толщины слоев по площади обеспечивается постоянным вращением подложки в процессе роста. Такое усреднение неоднородности потоков не исключает кратковременных локальных изменений усло-

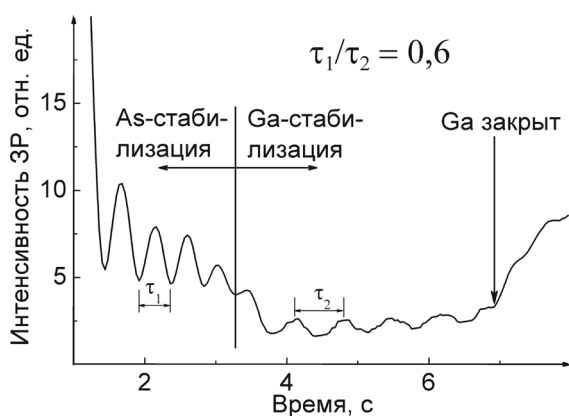


Рис. 5. ДБЭО-осцилляции, отражающие момент перехода от As- к Ga-условиям роста

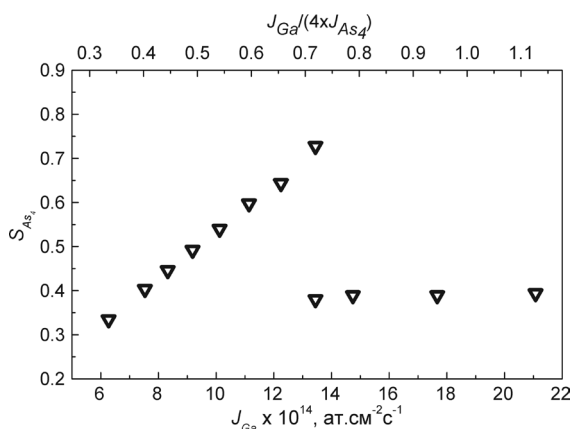


Рис. 6. Зависимость S_{As4} от J_{Ga} для $J_{As4} = 4,6 \cdot 10^{14}$ мол./см²с

вий роста, что следует учитывать при выборе технологических режимов эпитаксии.

Заключение

Получены экспериментальные зависимости скорости и коэффициента встраивания As при МЛЭ GaAs из потока молекул As₄ и As₂ от температуры подложки и плотности падающего потока As. Установлено, что при использовании эквивалентных (содержащих одинаковое число атомов мышьяка) потоков молекул As₂ и As₄ скорость встраивания мышьяка одинакова (с точностью ±10 %) в широком диапазоне температур роста и плотностей потока. Следовательно, коэффициент встраивания S_{As} не зависит от молекулярной формы мышьяка, поступающей на ростовую поверхность. Показано, что S_{As} зависит от реконструкционного состояния ростовой поверхности. Поверхность с реконструкциями (4 × 2) и (2 × 4) характеризуется максимальными значениями S_{As}, равными 0,42 и 0,75 соответственно.

Список литературы

1. Foxon C. T., Joyce B. A. *Interaction kinetics of As₂ and Ga on {100} GaAs surfaces* // *Surf. Sci.* 1977. Vol. 64. P. 293-304.
2. Wood C. E. C., Stanley C. R., Wicks G. W. *et al.* Effect of arsenic dimer / tetramer ratio on stability of III-V compound surfaces grown by molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* 1983. Vol. 54. P. 1868-1871.
3. Chatillon C., Harmand J. C., Alexandre F. Thermodynamic analysis of GaAs growth by molecular beam epitaxy at the surface structure transition from 3 × 1 to 4 × 2 // *J. Crystal Growth.* 1993. Vol. 130. P. 451-458.
4. Preobrazhenskii V. V., Putyato M. A., Pchelyakov O. P. *et al.* Experimental determination of the incorporation factor of As₄ during molecular beam epitaxy of GaAs // *J. Crystal Growth.* 1999. Vol. 201/202. P. 170-173.
5. Preobrazhenskii V. V., Nizamov R. I., Putyato M. A. *et al.* Influence of the arsenic molecular

form on the stoichiometry of the growth surface during MBE of GaAs // *Inst. Phys. Conf. Ser. (IOP Publishing Ltd.)* 1997. No 155. Ch. 3. P. 311-314.

6. Neave J. H., Joyce B. A., Dobson P. J. *et al.* Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed Observations // *Appl. Phys. A.* 1983. Vol. 31. P. 1-8.

7. Dobson P. J., Norton N. G., Neave J. H. *et al.* Temporal intensity variations in RHEED patterns during film growth of GaAs by MBE // *Vacuum.* 1983. Vol. 33. No. 10-12. P. 593-596.

8. Neave J. H., Joyce B. A., Dobson P. J. Dynamic RHEED observations of the MBE growth of GaAs // *Appl. Phys. A.* 1984. Vol. 34. P. 179-184.

9. Lewis B. F., Fernandez R., Madhukar A. *et al.* Arsenic-induced intensity oscillations in reflection high-energy electron diffraction measurements // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1986. Vol. 4. No. 2. P. 560-563.

10. Мошегов Н. Т., Стенин С. И., Торопов А. И. Контроль отношения потоков In, Ga и As при молекулярно-лучевой эпитаксии InAs и GaAs с помощью анализа интенсивности рефлексов дифракции быстрых электронов на отражение // *Поверхность.* 1990. № 5. С. 30-34.

11. Fernandez R. RHEED oscillations of arsenic-controlled growth conditions to optimize MBE growth of III/V heterostructures // *J. Crystal Growth.* 1992. Vol. 116. P. 98-104.

12. Daweritz L., Hey R. Reconstruction and defect structure of vicinal GaAs(001) and Al_xGa_{1-x}As surfaces during MBE growth // *Surf. Sci.* 1990. Vol. 236. P. 15-22.

13. Лубышев Д. И., Преображенский В. В., Мигаль В. П. и др. Влияние отношения потоков мышьяка к галлию на люминесценцию арсенида галлия, полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии // *ФТП.* 1989. Т. 23, вып. 10. С. 1913-1916.

Материал поступил в редколлегию 10.07.2008

M. A. Putyato, B. R. Semyagin, A. V. Vasev, V. V. Preobrazhenskij

THE INFLUENCE OF SURFACE RECONSTRUCTION ON ARSENIC INCORPORATION PROCESSES DURING MBE OF GaAs

The incorporation factors of arsenic (S_{As}) for As_2 and As_4 molecular flux during GaAs MBE were detected. It has been determined that S_{As} does not depend on the arsenic molecular forms in incident flux. The correlation between S_{As} and reconstruction state of GaAs(001) grown surface have been shown. The maximal values of S_{As} for GaAs(001)-(4×2) and -(2×4) surfaces are characterized by 0.42 and 0.72, respectively. The dependences of arsenic incorporation rate and S_{As} during GaAs MBE versus substrate temperature (T_s) and incident flux density were obtained.

Keywords: GaAs, surface, MBE, RHEED, reconstruction