

## **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  $(4 \times 2)$  и  $(2 \times 4)$  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  $(3 \times 1)$  в  $(4 \times 2)$  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 ( $2 \times 4$ ) и ( $3 \times 1$ ), 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 °С, для получения потока  $As_2$  – при 950 °С. 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 °С 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  $(2 \times 4)$  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-

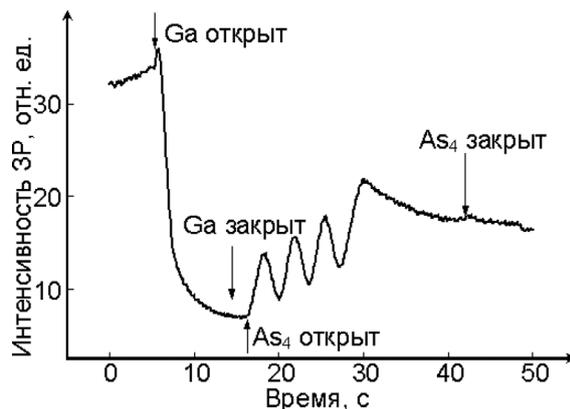


Рис. 1. Зависимость интенсивности ЗР от времени при наблюдении As-ДБЭО-осцилляций

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

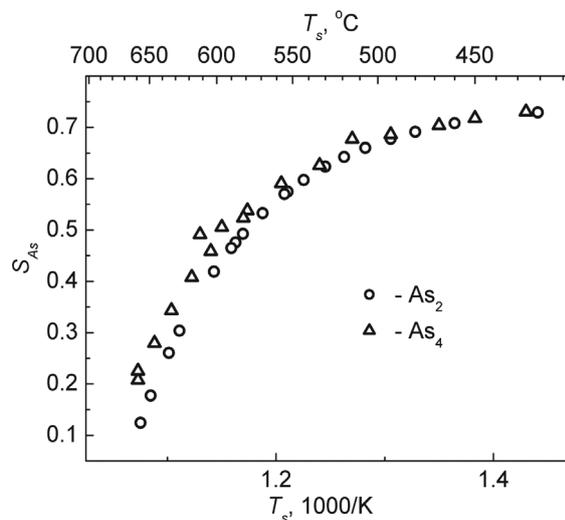


Рис. 2. Зависимости  $S_{As_2}$  и  $S_{As_4}$  от  $T_s$  для  $J_{As_4} = 7,8 \cdot 10^{14}$  молекул/см<sup>2</sup>с (треугольники) и  $J_{As_2} = 1,25 \cdot 10^{15}$  молекул/см<sup>2</sup>с (круги)

получены при  $T_s = 551$  °С, расход As из источника составлял  $6 \cdot 10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup>с, Ga –  $6,3 \cdot 10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup>с, 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  $\pm 5$  % 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  $(4 \times 6)$ ,  $(3 \times 1(6))$  и  $(2 \times 4)$ . 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/см<sup>2</sup>с. 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  $(4 \times 6)$  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/см<sup>2</sup>с (см. рис. 2). При этом потоке при встраивании As наблюдалась ПС  $(2 \times 4)$  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  $(4 \times 2)$  характеризуется максимальным значением  $S_{As}$  равным 0,42, а ПС  $(2 \times 4)$  – 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  $(2 \times 4)$  значительно отличается по величине от  $S_{As}$  при росте в условиях существования ПС  $(4 \times 2)$ , 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-

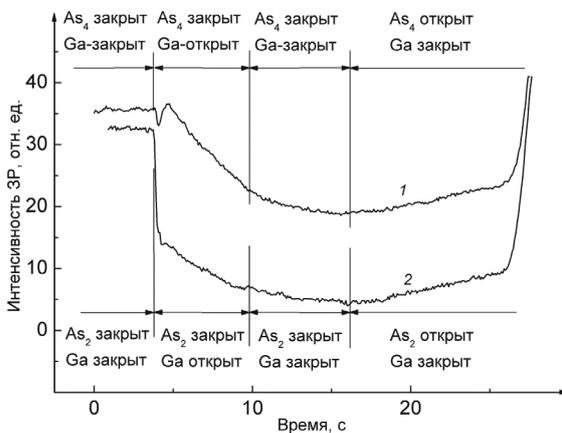


Рис. 3. Зависимость интенсивности ЗР от времени для эксперимента с потоком молекул  $As_4$  (кривая 1) и  $As_2$  (кривая 2)

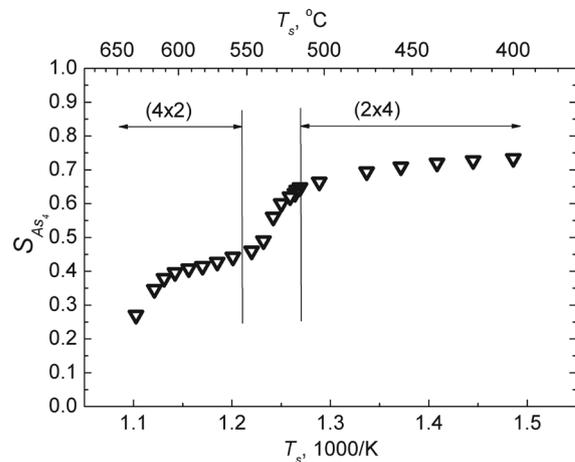


Рис. 4. Зависимость  $S_{As_4}$  от  $T_s$  для  $J_{As_4} = 1,6 \cdot 10^{14}$  мол./м<sup>2</sup>с

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/см<sup>2</sup>с. Значения  $S_{As4}$  были получены из результатов описанного выше эксперимента. Аналогичные результаты были получены и для потока молекул As<sub>2</sub>.

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<sub>2</sub> не удается получить As-стабилизированную поверхность GaAs(001) при более высокой  $T_s$ , чем для эквивалентного потока молекул As<sub>4</sub>, могут быть объяснены равной эффективностью встраивания As как из потока As<sub>2</sub>, так и из потока As<sub>4</sub>. 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-

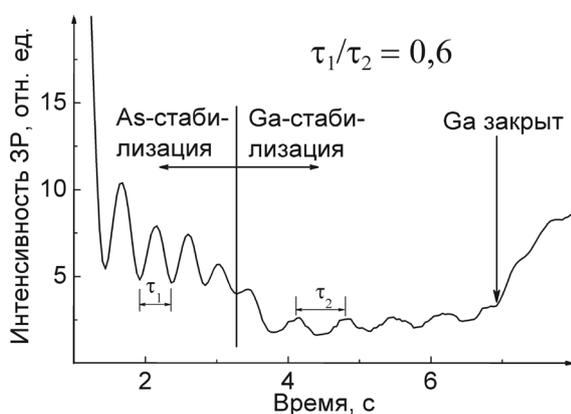


Рис. 5. ДБЭО-осцилляции, отражающие момент перехода от As- к Ga-условиям роста

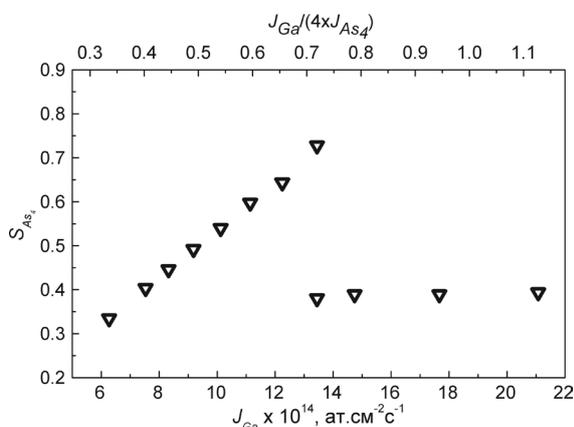


Рис. 6. Зависимость  $S_{As4}$  от  $J_{Ga}$  для  $J_{As4} = 4,6 \cdot 10^{14}$  мол./см<sup>2</sup>с

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 As<sub>4</sub> и As<sub>2</sub> от температуры подложки и плотности падающего потока As. Установлено, что при использовании эквивалентных (содержащих одинаковое число атомов мышьяка) потоков молекул As<sub>2</sub> и As<sub>4</sub> скорость встраивания мышьяка одинакова (с точностью ±10 %) в широком диапазоне температур роста и плотностей потока. Следовательно, коэффициент встраивания S<sub>As</sub> не зависит от молекулярной формы мышьяка, поступающей на ростовую поверхность. Показано, что S<sub>As</sub> зависит от реконструкционного состояния ростовой поверхности. Поверхность с реконструкциями (4 × 2) и (2 × 4) характеризуется максимальными значениями S<sub>As</sub>, равными 0,42 и 0,75 соответственно.

### Список литературы

1. Foxon C. T., Joyce B. A. *Interaction kinetics of As<sub>2</sub> 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 As<sub>4</sub> 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<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>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