

УДК 621.315.592

Контроль параметров процесса молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs при низких температурах роста

© В.В. Преображенский[¶], М.А. Пулято, Б.Р. Семягин

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 24 декабря 2001 г. Принята к печати 28 декабря 2001 г.)

Фазовые диаграммы поверхностных структур GaAs(001) использованы для калибровки датчиков температуры подложки и потока As в установках молекулярно-лучевой эпитаксии. Измерена температура сублимации слоя аморфного мышьяка, адсорбированного на поверхность арсенида галлия. Показано, что данная температура постоянна и не зависит от скорости нагрева подложки, толщины осажденного слоя, вакуумных условий внутри установки молекулярно-лучевой эпитаксии и может быть использована в качестве реперной точки при калибровке температуры подложки в области низких температур роста.

Точное определение температуры подложки (T_s) и плотности падающего на нее потока атомов мышьяка As является необходимым условием получения слоев с заданными параметрами при молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) GaAs. Проблема корректного измерения этих параметров существует с момента появления метода МЛЭ и до сих пор остается актуальной.

Широко применяемые для определения T_s методы оптической пирометрии и измерения с помощью термомпары, не имеющей прямого контакта с подложкой, имеют ряд существенных недостатков. К недостаткам пирометрического метода измерения относятся в первую очередь ограниченный диапазон измеряемых температур. Серийно выпускаемые инфракрасные (ИК) пирометры позволяют измерять температуры, начиная с 400°C [1]. Кроме того, точность измерения ИК пирометрами зависит от правильности определения излучательной способности объекта измерения. Поэтому для повышения надежности пирометрических измерений требуется систематическая калибровка измерительного оборудования.

К недостаткам термомпарных методов измерения относится значительная разница между показаниями термомпары и реальной температурой подложки. Разница может составлять более 150°C [2]. Поэтому, как и в случае пирометрических измерений, для определения точной температуры подложки необходимо проводить калибровку термомпары.

Для сопоставления показаний термомпары с фактической температурой подложки и для калибровки ИК пирометров используются надежно определенные значения температур некоторых процессов. Такими процессами могут быть плавление веществ, нанесенных на поверхность подложки (например, у InSb температура плавления $T_m = 525^\circ\text{C}$, у In — $T_m = 163^\circ\text{C}$), и момент образования эвтектик у Al-Si (577°C) и Al-Ge (424°C). Но этот способ не может быть ис-

пользован при радиационном нагреве подложки. Увеличение поглощения света на месте нанесения этих материалов вызывает значительный локальный перегрев подложки [3]. Чаще всего для калибровки T_s используется температура испарения окисного слоя с подложки GaAs. Процесс термической очистки поверхности является обязательным перед проведением процесса МЛЭ и контролируется методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Это дает возможность проводить калибровку для каждой подложки. К недостаткам использования точки сгона окисла относится существенная зависимость температуры сублимации от способа формирования окисла и последующего времени хранения подложки. Температура сублимации окисла может меняться от 515 до 640°C [3,4].

В связи с тем что в последнее время предметом интенсивных исследований стал GaAs, выращиваемый при низких (до 300°C) температурах, — LT GaAs, — выявился еще один недостаток, присущий всем вышеперечисленным методикам определения T_s . Ни одна из них не позволяет точно определить T_s в области температур ниже 350°C.

Поток As в установках МЛЭ обычно контролируется с помощью ионизационного вакуумметра. При этом приведение показаний вакуумметра к значению плотности потока As является непростой задачей. Поэтому в литературе чаще всего приводится значение эквивалентного давления в потоке As, а не величина самого потока.

В данной работе изложена методика определения потока As, падающего на ростовую поверхность, и T_s в установках МЛЭ, основанная на использовании фазовых диаграмм (ФД) поверхностных структур (ПС) GaAs(001). Показано, что температура сублимации аморфного мышьяка с поверхности подложки составляет $250 \pm 2^\circ\text{C}$, является постоянной величиной и может быть использована в качестве реперной точки для определения температуры подложки в области температур ниже 350°C.

[¶] E-mail: pvv@isp.nsc.ru
Fax: (3832) 333502

1. Определение потока мышьяка и температуры подложки с использованием фазовых диаграмм поверхности GaAs (001)

ФД поверхности GaAs(001) при МЛЭ показывает области существования ПС в зависимости от T_s и плотности падающих на нее потоков. Зависимость положения границ между ПС на ФД только от этих параметров позволяет использовать ФД поверхности (001) GaAs для калибровки датчиков потока As и T_s в установках МЛЭ.

Рассмотрим способ определения T_s и плотности потока As, основанный на использовании ФД GaAs (001).

Статические ФД (когда поверхность находится только в потоке мышьяка) и динамические ФД (когда на поверхность падают потоки мышьяка и галлия) получены нами в работе [5] с использованием прямых измерений температуры подложки и падающих потоков. Границы между ПС на статической и динамической ФД могут быть описаны выражениями, полученными по результатам работы [5]. Эти выражения приведены в табл. 1 и 2 для статической и динамической (при скорости роста 0.95 монослоя/с) ФД соответственно.

Поток As может контролироваться по положению запорного вентиля, если используется вентильный источник мышьяка, либо датчиком ионизационного вакуумметра. Датчики или стационарно размещены на стенках камеры, или закреплены на манипуляторах и могут быть помещены в поток As. В любом случае имеется зависимость между потоком As и положением вентиля источника As или показаниями вакуумметра. Задача состоит в определении этой зависимости. Такая же задача возникает и при измерении T_s : следует найти зависимость между показаниями приборов средств контроля T_s и истинной T_s . Контроль T_s может осуществляться по показаниям пирометра или (и) термопары нагревателя подложки (или по току, проходящему через спираль нагревателя, если термопара отсутствует).

Для нахождения этих зависимостей для данной установки МЛЭ следует провести эксперимент по построению ФД поверхности GaAs(001). При этом по осям будут откладываться показания приборов средств контроля плотности потока As и T_s . Подложка GaAs(001) может быть закреплена на нагревателе манипулятора

Таблица 1. Выражения, описывающие положение границ на статической фазовой диаграмме поверхности GaAs(001)

Переход	Выражение
$c(4 \times 4) \leftrightarrow (2 \times 4)$	$J_{As4} = 5.25 \cdot 10^{34} \exp(-3 \cdot 10^5 / 8.31T_s)$
$(2 \times 4) \leftrightarrow (3 \times 1(6))$	$J_{As4} = 8.25 \cdot 10^{34} \exp(-3.5 \cdot 10^5 / 8.31T_s)$
$(3 \times 1(6)) \leftrightarrow (4 \times 2)$	$J_{As4} = 7.25 \cdot 10^{31} \exp(-3.19 \cdot 10^5 / 8.31T_s)$

Примечание. J_{As4} — плотность потока As₄ в молекулах/см²·с; T_s — температура подложки в К.

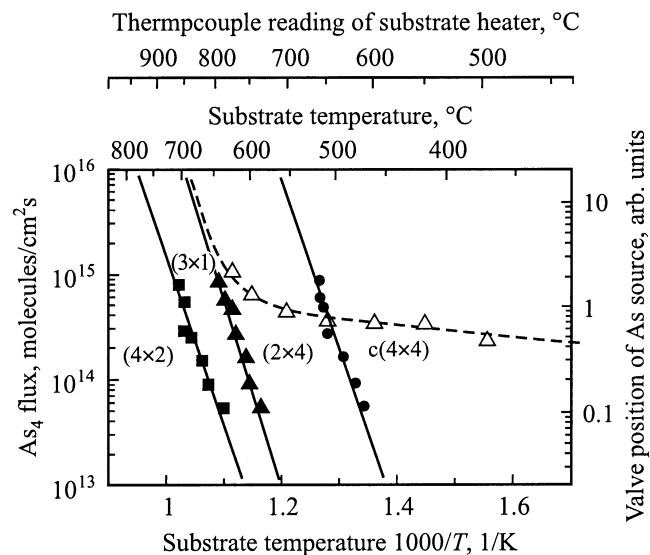


Рис. 1. Фазовая диаграмма GaAs(001), полученная на установке „Катунь“, приведенная в соответствии с фазовой диаграммой, построенной по выражениям из табл. 1 и 2. Значками отмечены границы между ПС, полученные экспериментально, сплошные линии — границы между ПС, построенные по выражениям из табл. 1, пунктирная линия — граница между ПС (3 × 1) и (2 × 4), построенная по выражению из табл. 2.

любым способом. Для повышения точности калибровок на статической ФД должно быть определено положение границ между всеми ПС для как можно более широкого диапазона потоков As и T_s . На динамической ФД достаточно определить положение границы для какой-либо одной пары ПС и одной скорости роста. Путем изменения масштаба по осям X и Y полученные ФД могут быть однозначным образом приведены в соответствие с ФД, построенными по выражениям из табл. 1 и 2. В результате этого будут получены соответствия между показаниями приборов средств контроля потока As и T_s с их действительными значениями.

На рис. 1 приведен пример совмещения ФД, полученных на установке „Катунь“, с ФД, построенными по выражениям из табл. 1 и 2. T_s контролировалась по термопаре, не имеющей прямого контакта с подложкой, а поток As — по положению вентиля источника мышьяка.

Изменение размера подложки и способа ее закрепления изменяет тепловые характеристики системы (держатель подложки–нагреватель подложки) и приводит к необходимости новой калибровки T_s . После получения соответствия между показаниями вакуумметра и потоком As это сделать значительно проще. Для этого достаточно при одном известном потоке As получить температуру перехода между одной парой ПС на статической ФД и скорректировать калибровку T_s по этой точке. Точность корректировки возрастет, если получить несколько таких точек.

Таким образом, метод „фазовых диаграмм“ может быть применен для определения плотности потока As

Таблица 2. Выражения, описывающие положение границ на динамической фазовой диаграмме поверхности GaAs (001)

Скорость роста GaAs, моносл./с	Граница между ПС	Выражение
0.95	$c(4 \times 4) \leftrightarrow (2 \times 4)$	$J_{As_4} = 5.25 \cdot 10^{34} \exp(-3 \cdot 10^5/8.31T_s) + 1.47 \cdot 10^{14} \cdot 180 \exp(-2.5 \cdot 10^4/8.31T_s) + 1.47 \cdot 10^{14}$
0.95	$(2 \times 4) \leftrightarrow (3 \times 1(6))$	$J_{As_4} = 8.25 \cdot 10^{34} \exp(-3.5 \cdot 10^5/8.31T_s) + 1.47 \cdot 10^{14} \cdot 75 \exp(-2.5 \cdot 10^4/8.31T_s) + 1.47 \cdot 10^{14}$
0.95	$(3 \times 1(6)) \leftrightarrow (4 \times 2)$	$J_{As_4} = 7.25 \cdot 10^{31} \exp(-3.19 \cdot 10^5/8.31T_s) + 1.47 \cdot 10^{14} \cdot 50 \exp(-2.5 \cdot 10^4/8.31T_s) + 1.47 \cdot 10^{14}$

Примечание. J_{As_4} — плотность потока As_4 в молекулах/см² · с; T_s — температура подложки в К.

и T_s в ростовой камере установки МЛЭ, в том числе и в установках, не оборудованных средствами прямого измерения этих параметров. T_s может быть определена этим способом с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$, а плотность потока As с точностью $\pm 20\%$.

Авторы [6] в качестве реперных точек для калибровки термпары предложили использовать температуры переходов между ПС на GaAs (001) в отсутствие потока мышьяка. Было получено, что при скорости нагрева подложки около 1 град/мин переход между ПС $c(4 \times 4)$ в (2×3) происходит при $T_s = 354^\circ\text{C}$, (2×3) в (2×4) при $T_s = 395^\circ\text{C}$, (2×4) в (3×6) при $T_s = 500^\circ\text{C}$, (3×6) в (4×2) при $T_s = 549^\circ\text{C}$. Такая методика имеет ряд существенных преимуществ — на температуру переходов между ПС не влияет способ нагрева подложки (радиационный или кондуктивный), отсутствует необходимость наносить на поверхность подложки посторонние материалы, имеется возможность проводить калибровку на каждой подложке перед ростом, использование для наблюдения переходов стандартного для установок МЛЭ оборудования ДБЭО (дифракция быстрых электронов на отражение). К недостаткам такой методики относятся влияние на температуры переходов скорости нагрева подложки, наблюдавшееся авторами [5]. Современные средства управления нагревом позволяют легко поддерживать заданную скорость нагрева объекта, поэтому температура переходов между ПС в отсутствие падающих потоков может быть использована для оперативного определения T_s .

2. Определение температуры сублимации аморфного мышьяка с поверхности подложки

В технологии создания полупроводниковых приборов хорошо известна пассивация поверхности структур путем нанесения на нее слоя аморфного мышьяка (см., например, [7]). При этом многими авторами приводится температура сублимации этого слоя с поверхности подложек, равная 250°C . Это обстоятельство, а также простота получения слоя аморфного мышьяка на поверхности подложек в установках МЛЭ А^{III}В^V побудило

нас провести исследование процесса сублимации аморфного мышьяка с поверхности подложек GaAs с целью его применения для калибровки средств измерения T_s в области температур ниже 350°C .

Эксперименты проводились на модернизированной установке МЛЭ ПМА-12 („Штат“). В качестве подложки использовался полуизолирующий GaAs (001). Состояние поверхности, процесс нанесения и сублимации слоя аморфного As контролировались методом ДБЭО.

Подложка закреплялась на специальном держателе рис. 2. Термопара, стационарно закрепленная на держателе, имела хороший тепловой контакт с подложкой, которая с помощью индия закреплялась на массивном молибденовом основании. По данным, полученным в работе [8], разница температур между термопарой и подложкой составляет менее 0.2°C .

Во всех экспериментах с целью получения атомарно-гладкой поверхности на подложке GaAs выращивался буферный слой GaAs толщиной 0.1–0.5 мкм. После завершения роста буферного слоя подложка охлаждалась до температуры $50\text{--}80^\circ\text{C}$ в парах As_4 . Структура при этом пропадала, но сохранялись четкие тяжи основных рефлексов. Затем разогревалась зона крекинга на источнике мышьяка, и на поверхность

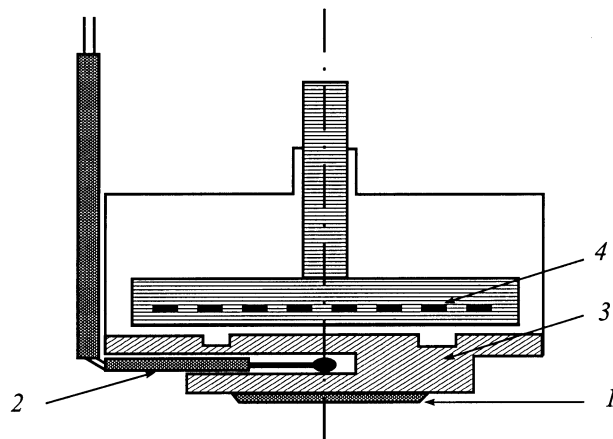


Рис. 2. Схема измерения температуры подложки: 1 — подложка, 2 — термопара, 3 — молибденовый держатель, 4 — нагреватель.

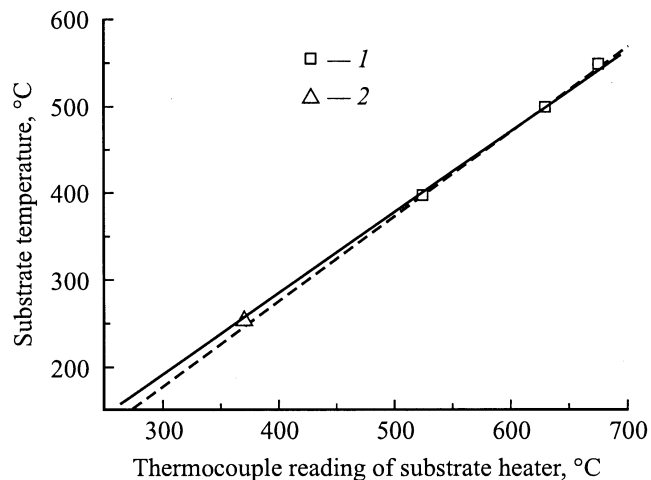


Рис. 3. Калибровочные зависимости термопары нагревателя манипулятора установки МЛЭ „Катунь“: сплошная линия — получена с использованием фазовой диаграммы GaAs(001); пунктирная линия — полученная по переходам между ПС без потока мышьяка и сублимации аморфного мышьяка. 1 — точки переходов между ПС; 2 — точка сублимации аморфного мышьяка.

подложки поступал мышьяк в молекулярной форме As_2 с плотностью потока $2-8 \cdot 10^{15}$ молекул/см²·с. В этих условиях на поверхности подложки конденсируется слой аморфного мышьяка. За время около трех-пяти минут на дифракционной картине наблюдалось исчезновение всех особенностей дифракционной картины и установление стабильного во времени, сплошного диффузного фона. Использование As_2 обусловлено более высокой скоростью адсорбции по сравнению с As_4 [9,10]. Далее поток As_2 перекрывался, источник As охлаждался, и после достижения в зоне роста вакуума порядка 10^{-7} Па подложка нагревалась. Температура сублимации мышьяка фиксировалась по появлению дифракционных особенностей на картине ДБЭО. Эксперименты проводились при различных временах выдержки подложки в парах As_2 и при разной от 4 до 20 град/мин скорости нагрева подложки. При всех условиях проведения эксперимента температура сублимации мышьяка оставалась постоянной и равной $250 \pm 2^\circ C$.

Независимость температуры сублимации мышьяка от скорости нагрева подложки и толщины напыляемого слоя, вероятно, связана с тем, что при температуре $250^\circ C$ происходит фазовый переход между аморфным (черным) мышьяком и одной из его кристаллических фаз (серый мышьяк), при этом насыщенное давление паров над кристаллической фазой может быть значительно выше, чем над аморфной. Это приводит к быстрой сублимации мышьяка с поверхности подложки при этой температуре. Известно [11], что в нормальных условиях фазовый переход между черным и серым мышьяком происходит при температуре $270^\circ C$. Несовпадение справочных данных с полученным нами результатом может

быть связано с тем, что в нашем случае температура перехода определялась в условиях вакуума.

Во время калибровки измерителя T_s при радиационном способе нагрева подложки следует учитывать то, что напыление толстого слоя аморфного мышьяка (более 50 нм) на поверхность подложки увеличивает эффективность поглощения излучения от нагревателя манипулятора. Это может привести к большой погрешности при определении T_s .

На рис. 3 приведена калибровка термопары нагревателя манипулятора установки МЛЭ „Катунь“ с использованием фазовых диаграмм и калибровка по переходам между ПС без потока мышьяка и сублимации аморфного мышьяка. Использовалась подложка GaAs(001), закрепленная с помощью индия на молибденовом держателе. Из рисунка видно хорошее совпадение калибровок, полученных этими двумя способами. Без использования точки сублимации аморфного мышьяка такого совпадения в области низких температур достичь не удастся. Поэтому для определения T_s можно использовать калибровку, полученную по переходам между ПС и сублимации аморфного мышьяка. Затем измеритель потока As может быть откалиброван с использованием ФД GaAs(001). Для этого достаточно построить границу между одной парой ПС на статической ФД.

В результате проведения данной работы показано, что температура подложки и плотность потока As в установках МЛЭ GaAs могут быть определены с помощью фазовых диаграмм поверхностных структур GaAs(001). Температура подложки может быть определена этим способом с точностью $\pm 10^\circ C$, а плотность потока As с точностью $\pm 20\%$. Измерена температура сублимации слоя аморфного мышьяка, адсорбированного на поверхность арсенида галлия. Показано, что данная температура постоянна и не зависит от скорости нагрева подложки, толщины осажденного слоя, вакуумных условий внутри установки МЛЭ и может быть использована в качестве реперной точки при калибровке температуры подложки в области низких температур роста.

Список литературы

- [1] S.L. Wright, R.F. Marks, A.E. Goldberg. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 842 (1988).
- [2] R. Fernandez. *J. Cryst. Growth*, **116**, 98 (1992).
- [3] E.S. Hellman, P.M. Pitner, A. Harwit, D. Liu, G.W. Yoffe, J.S.Jr. Harris, B. Caffè, T. Hierl. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 574 (1986).
- [4] A.J. Spring Thorpe, S.J. Ingrey, B. Emmerstorfer, P. Mandeville. *Appl. Phys. Lett.*, **50** (2), 77 (1987).
- [5] V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, O.P. Pchelyakov, B.R. Semiyagin. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 166 (1999).
- [6] В.В. Преображенский, В.П. Мигаль, Д.И. Лубышев. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **9**, 156 (1989).
- [7] N.J. Kawai, T. Nakagawa, T. Kojima, K. Ohta, M. Kawashima. *Electron. Lett.*, **20**, 47 (1984).
- [8] J.H. Neave, B.A. Joyce. *J. Cryst. Growth*, **43**, 204 (1978).

- [9] V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, O.P. Pchelyakov, B.R. Semyagin. *J. Cryst. Growth*, **201/202**, 170 (1999).
- [10] B.S. Krusor, R.Z. Bachrach. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 138 (1983).
- [11] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник*, под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова (Л., Химия, 1991) с. 432.

Редактор Л.В. Беляков

Control of parameters during GaAs molecular-beam epitaxy at low growth temperature

V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The phase diagrams of GaAs (001) surface structures have been used for calibration of gauges of the substrate temperature and As flux in molecular-beam epitaxy (MBE) setup. Sublimation temperature of an amorphous arsenic film deposited on a GaAs substrate is measured. It has been shown that this temperature is constant and independent of the rate of substrate heating, thickness of deposited arsenic layer, vacuum conditions the interior of MBE setup. It can be used as a reference point in calibrating the substrate temperature for the low temperature growth.