

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

На правах рукописи

Путято Михаил Альбертович

ВСТРАИВАНИЕ МЫШЬЯКА И ФОСФОРА ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-
ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(A^{III})P_xAs_{1-x}$

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

(01.04.10.- физика полупроводников)

Научный руководитель:

к. ф.-м. н. В.В. Преображенский

Новосибирск - 2006

Список сокращений и обозначений.

- ДБЭО – дифракция быстрых электронов на отражение;
ДБЭО-осцилляции - осцилляции интенсивности зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов на отражение;
ДМЭ – дифракция медленных электронов;
ЗР – зеркальный рефлекс;
ИЗР – интенсивность зеркального рефлекса;
ЗШУ – загрузочно – шлюзовое устройство;
ИМП – ионизационный манометрический преобразователь;
ИМП В-А - ионизационный манометрический преобразователь типа Bayard-Alpert;
КИТ- кварцевый измеритель толщины;
КР – камера роста;
КФМ – квадрупольный фильтр масс;
МИ – молекулярный источник;
МЛЭ - молекулярно-лучевая эпитаксия;
МС – один молекулярный слой (монослой);
МС/с– монослой в секунду - внесистемная единица скорости роста эпитаксиальной пленки;
НП – нагреватель подложки;
ОМС - отражательная масс-спектрометрия;
ПНБ – пиролитический нитрид бора;
ПС – поверхностная структура;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
РСА – рентгеноструктурный анализ;
СВВ – сверхвысокий вакуум;
СР – сверхрешётка;
ФД – фазовая диаграмма;
ФЛ – фотолюминесценция;
ЭОС - электронная оже-спектроскопия;

As-ДБЭО-осцилляции – осцилляции ИЗР картины ДБЭО, период которых определяется скоростью поступления мышьяка на поверхность роста;

Ga-ДБЭО-осцилляции – осцилляции интенсивности ЗР картины ДБЭО, период которых определяется скоростью поступления галлия на поверхность роста;

I_X – ионный ток ИМП, обусловленный ионизацией молекул вещества X, попадающих в ИМП;

J_X – плотность потока молекул вещества X;

J_{III} – плотность потока атомов элементов III группы;

J_V – плотность потока молекул элементов V группы;

J_{As_2} – плотность потока молекул As_2 ;

J_{P_2} – плотность потока молекул P_2 ;

J_{Al} – плотность потока атомов Al;

J_{Ga} – плотность потока атомов Ga;

J_{In} – плотность потока атомов In;

P_X – эквивалентное давление в потоке молекул вещества X;

S_{As_2} – коэффициент встраивания мышьяка при МЛЭ с использованием потока молекул As_2 ;

S_{As_4} – коэффициент встраивания мышьяка при МЛЭ с использованием потока молекул As_4 ;

S_{P_2} – коэффициент встраивания фосфора при МЛЭ с использованием потока молекул P_2 ;

S_{P_4} – коэффициент встраивания фосфора при МЛЭ с использованием потока молекул P_4 ;

S_V – коэффициент встраивания элемента V группы;

T_S – температура подложки (температура роста);

V_g – скорость роста пленки в МС/с или мкм/час;

η_X – коэффициент относительной чувствительности датчика ионизационного вакуумметра к молекулам вещества X;

θ_{As} – степень покрытия поверхности димерами мышьяка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ СОЕДИНЕНИЙ A ^{III} B ^V И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	15
1.1. Исследование процесса роста соединений A ^{III} B ^V	15
1.1.1. Гомоэпитаксиальный рост на поверхности GaAs(001)	16
1.1.2. Экспериментальное исследование процесса роста твёрдых растворов (A ^{III})P _x As _{1-x}	25
1.1.3. Теоретическое исследование процесса роста соединений A ^{III} B ^V	37
1.2. Состав и структура поверхности (001) соединений A ^{III} B ^V	42
1.3. Фазовые диаграммы поверхности при МЛЭ	45
1.4. Использование различных молекулярных форм мышьяка и фосфора для роста соединений A ^{III} B ^V	47
1.4.1 Влияние молекулярной формы мышьяка на рост и свойства эпитаксиальных плёнок	48
1.4.2. Использование различных молекулярных форм фосфора при МЛЭ	50
1.5. Методы контроля параметров роста при МЛЭ	53
1.5.1. Методы измерения температуры подложки	53
1.5.2. Методы измерения плотности молекулярных потоков	56
1.6. Выводы к главе 1	58
Глава 2. КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРОВ РОСТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РОСТОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ МЛЭ СОЕДИНЕНИЙ A ^{III} B ^V	60
2.1. Установка МЛЭ	60
2.2. Получение потока молекул P ₂ в установках МЛЭ	64
2.2.1. МИ фосфора открытого типа на основе термического разложения InP	66

2.2.2. Конструкция, принцип работы и результаты испытания источника фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP.....	71
2.3. Предэпитаксиальная подготовка поверхностей GaAs(001) и InP(001)	75
2.4. Получение информации о структуре поверхности и ростовых процессах методом ДБЭО	79
2.5. Измерение температуры подложки.....	80
2.6. Определение плотности молекулярных потоков элементов V группы с использованием ионизационного манометрического преобразователя ПМИ-27.....	80
2.7. Выводы к главе 2	98
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ T_S , J_{As_2} , J_{P_2} И J_{III} НА ВСТРАИВАНИЕ МЫШЬЯКА И ФОСФОРА ПРИ МЛЭ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(A^{III})P_xAs_{1-x}(001)$	100
3.1. Фазовые диаграммы поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$, образующих твёрдые растворы $(A^{III})P_xAs_{1-x}$	100
3.2. Влияние J_{As_2} , J_{P_2} и J_{Ga} на отношение S_{As_2}/S_{P_2} при МЛЭ твёрдого раствора $GaP_xAs_{1-x}(001)$	107
3.3. Влияние T_S на отношение S_{As_2}/S_{P_2} при МЛЭ твёрдого раствора $GaP_xAs_{1-x}(001)$	124
3.4. Влияние состава твёрдого раствора $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ в подрешётке элементов III группы на отношение S_{As_2}/S_{P_2}	129
3.5. Обсуждение полученных результатов	139
3.6. Выводы к главе 3	146
Глава 4. ВЫРАЩИВАНИЕ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ СЛОИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, МЕТОДОМ МЛЭ	148

4.1. Выращивание структур с использованием молекулярного источника фосфора открытого типа на основе термического разложения InP с зоной крекинга	148
4.1.1. Выращивание одиночных слоёв твёрдых растворов (A ^{III})P _x As _{1-x} на GaAs(001) и InP(001)	149
4.1.2. Выращивание многослойных структур на основе слоёв твёрдых растворов (A ^{III})P _x As _{1-x}	150
4.2. Использование молекулярного источника фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP для выращивания структур со слоями твёрдых растворов (A ^{III})P _x As _{1-x}	156
4.3. Выводы к главе 4	167
ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ	168
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	169
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	171

ВВЕДЕНИЕ

Твёрдые растворы $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ обладают уникальным сочетанием электрофизических, оптических и технологических свойств. Например, твёрдый раствор $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}$ привлекателен тем, что, варьируя x и y , можно независимо управлять шириной запрещённой зоны и параметром кристаллической решётки этого материала. $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}$ может быть согласован по параметру решётки как с GaAs, так и с InP. В согласованной системе $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}/GaAs$ ширину запрещённой зоны четверного раствора можно менять от 1,42 до 1,9 эВ, а в случае $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}/InP$ от 0,7 до 1,35 эВ. Почти во всём диапазоне составов соединения $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}$ является прямозонным полупроводником, что позволяет его использовать в структурах оптоэлектронных приборов. Слои $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}$, согласованные по параметру решётки с InP, входят в состав структур светодиодов и лазеров, предназначенных для применения в оптических коммуникационных системах, работающих на длине волны 1,3-1,6 мкм. Гетеропара $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}/GaAs$ используется при создании светоизлучающих приборов с длиной волны излучения, равной 0,6-1,1 мкм. Большой интерес представляют структуры с напряжёнными сверхрешётками (СР) $GaP_xAs_{1-x}/GaAs$. На их основе создаются фотокатоды, позволяющие получать потоки спин-поляризованных электронов. Степень поляризации в таких приборах достигает 90% при квантовом выходе порядка 0,3-0,5%.

В настоящее время гетероструктуры со слоями твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ получают в основном тремя способами:

- 1) методом газофазовой эпитаксии из металлоорганических соединений элементов III группы и гидридов элементов V группы (МОС-гидридная ГФЭ);

- 2) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с использованием потоков молекул металлоорганических соединений элементов III группы и гидридов элементов V группы или продуктов крекинга этих соединений (МЛЭ из газовых источников);

3) методом МЛЭ с использованием потоков атомов элементов III группы и потоков молекул элементов V группы (МЛЭ из твердотельных источников).

Наиболее производительной является МОС-гидридная технология. Она позволяет получать как толстые слои постоянного состава, так и сложные гетероструктуры с относительно тонкими слоями и практически резкими гетерограницами. К недостаткам данной технологии следует отнести высокую летучесть и крайнюю токсичность используемых материалов, а также сложность наблюдения за состоянием поверхности растущей плёнки. Последнее обстоятельство существенно усложняет процесс подбора режимов роста при переходе на новые материалы или их комбинации. Этот метод ориентирован на массовое промышленное производство полупроводниковых структур.

Методы МЛЭ менее производительны по сравнению с МОС-гидридной ГФЭ, но они позволяют выращивать сверхтонкие слои, формировать более совершенные гетерограницы, а также изучать процессы, протекающие на поверхности растущей плёнки, *in situ*. Перспективной является технология получения соединений $A^{III}B^V$ из молекулярных потоков химических соединений III и V групп или продуктов их крекинга. По механизму массопереноса и вакуумным условиям этот метод генетически связан с МЛЭ, а по химической природе исходных реагентов близок к МОС-гидридной ГФЭ. Для получения потока молекул применяют специальные газовые молекулярные источники (МИ). Следует отметить, что при МЛЭ из газовых источников структура поверхности, а, следовательно, и свойства эпитаксиальных слоёв модулируются присутствием водорода. Особенностью метода МЛЭ из твердотельных источников является то, что на поверхность роста поступают атомы и молекулы только тех элементов, которые образуют синтезируемое соединение. Это существенно облегчает интерпретацию результатов экспериментов, направленных на изучение процессов, протекающих на поверхности

роста при МЛЭ. Рассматривать методы получения фосфорсодержащих соединений $A^{III}B^V$ с использованием газовых и твердотельных МИ как конкурирующие было бы неправильным. В настоящее время есть производственные и научные задачи, позволяющие этим подходам мирно сосуществовать.

Настоящая диссертация посвящена проблемам получения твердых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ методом МЛЭ из твердотельных источников. Пионерской работой по этой теме принято считать работу Артура и Ле Поре (Arthur J.R., Le Pore J.J.) [1], которая вышла в свет в 1969 году. Как отмечают Фоксон (Foxon C.T.) и др., к концу 70-х годов систематических работ, посвящённых *in situ* исследованиям процессов роста при МЛЭ твердых растворов замещения по пятой группе, было опубликовано довольно мало [2]. Большею частью печатались результаты *ex situ* исследований свойств эпитаксиальных слоёв в зависимости от условий роста. Работ, посвящённых проблеме получения твердых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ методом МЛЭ, были вообще единицы. Научный и практический интерес к технологии получения фосфорсодержащих соединений $A^{III}B^V$ методом МЛЭ с использованием твердотельных источников сдерживался в основном двумя факторами. С одной стороны, существовала альтернативная система полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ - $Ga_xAl_{1-x}As/GaAs$, а с другой - отсутствовали подходящие МИ фосфора. Проблема использования фосфора в установках МЛЭ подробно освещена в [3-9]. С появлением в первой половине 80-х годов систем МЛЭ, оснащенных газовыми источниками фосфора и мышьяка, интерес к МЛЭ фосфорсодержащих соединений из твердотельных источников был почти утерян. Использование AsH_3 и PH_3 для получения методом МЛЭ соединений $A^{III}B^V$ обсуждается в [10,11,12].

Интерес к МЛЭ фосфорсодержащих соединений с использованием твердотельных источников возродился с появлением МИ фосфора вентильного типа. В 1991 г. Виск (Wicks G.W.) и др. сообщили об удачной

попытке использования красного фосфора в двухзонном источнике вентильного типа, который изначально был разработан для мышьяка [13]. Но конструкция источника не позволила решить задачу по обеспечению стабильности молекулярного потока фосфора. Для преодоления этой проблемы был разработан молекулярный источник с тремя температурными зонами [14]. Вскоре была предложена более прогрессивная технологическая схема работы трёхзонных МИ [15,16,]. Эта схема и используется в современных твердотельных молекулярных источниках фосфора вентильного типа.

Для получения молекулярного потока фосфора в установках МЛЭ используют также МИ открытого типа (без вентиля, или плотно закрывающейся крышки) на основе термического разложения GaP [5-7] или InP [9, 17]. Проблемы использования таких МИ подробно рассмотрены в главе 1 и главе 2 настоящей диссертации.

Известно, что при МЛЭ соединений $A^{III}B^V$ коэффициенты встраивания Al, Ga и In практически равны 1. Поэтому состав твёрдых растворов в подрешетке III группы однозначно задаётся отношением потоков атомов металлов. Иная картина наблюдается при формировании состава твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ в подрешётке V группы. Коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора меньше 1 и существенно различаются между собой. При МЛЭ соединений $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ из потоков молекул As_2 и P_2 доля фосфора x в твёрдом растворе связана с плотностью потоков элементов V группы равенством:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{J_{As_2}}{J_{P_2}} \times \frac{S_{As_2}}{S_{P_2}}}, \quad (1)$$

где J_{As_2} и J_{P_2} - плотности потоков молекул As_2 и P_2 , а S_{As_2} и S_{P_2} – коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора из молекулярных форм As_2 и P_2 . Коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора показывают, какая часть молекул, из числа поступающих на подложку с потоком,

встраивается в кристалл. Задача получения твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с заданным значением x осложнена тем, что отношение S_{As_2}/S_{P_2} зависит от ростовых условий. На величину отношения S_{As_2}/S_{P_2} оказывают влияние: температура подложки (T_S); плотности потоков атомов элементов III и молекул элементов V групп; состав и состояние поверхности твёрдого раствора в процессе эпитаксии; молекулярная форма элементов пятой группы в потоке; кристаллографическая ориентация поверхности подложки. T_S и соотношение потоков молекул элементов V группы и атомов элементов III группы являются ключевыми параметрами роста, позволяющими оперативно управлять состоянием поверхности и свойствами растущей плёнки соединения $A^{III}B^V$. Изучение влияния этих параметров на отношение S_{As_2}/S_{P_2} при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ представляет особый интерес.

Составить непротиворечивую картину влияния условий роста на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, опираясь только на литературные данные, не представляется возможным. Задачу получения твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с заданной долей фосфора приходится решать путём последовательного подбора необходимого значения отношения плотностей молекулярных потоков мышьяка и фосфора. С этой целью выращиваются тестовые образцы со слоями $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, определяется состав твёрдого раствора в подрешётке V группы, а затем корректируется доля мышьяка (фосфора) в молекулярном потоке. Такой путь очевиден и вполне надёжен, но требует больших затрат времени и материалов. В этой связи, адекватное описание процесса формирования состава в подрешётке V группы при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ является актуальной задачей.

Цель данной диссертационной работы состояла в развитии существующих представлений о процессе роста твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ при МЛЭ путём анализа экспериментальных данных о влиянии условий роста на встраивание мышьяка и фосфора в твёрдые растворы $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, а также в создании лабораторной технологии

получения методом МЛЭ многослойных гетероструктур, содержащих слои $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с любой заданной долей фосфора.

В ходе выполнения работы решались следующие задачи:

1. Разработка, изготовление и испытание источника фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP .

2. Отработка методики определения плотности молекулярных потоков элементов V группы по ионному току ионизационного манометрического преобразователя типа Bayard-Alpert.

3. Экспериментальное исследование влияния температуры подложки, плотности потоков молекул As_2 , P_2 и атомов элементов III группы на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$.

4. Разработка лабораторной технологии выращивания методом МЛЭ гетероструктур, содержащих слои твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с любой заданной долей фосфора.

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и заключения.

В первой главе представлен обзор литературы, посвящённой проблемам, обсуждаемым в диссертации. Приведены существующие взгляды на процесс МЛЭ соединений $A^{III}B^V$. Изложены представления о структуре поверхности и её роли в формировании свойств получаемых слоёв. Представлены литературные данные о влиянии условий роста на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$. Рассмотрены модели, интерпретирующие экспериментальные данные о влиянии условий роста на встраивание мышьяка и фосфора в твёрдые растворы $(A^{III})P_xAs_{1-x}$. Обсуждены методы контроля параметров роста. Проанализированы существующие способы получения потока молекул P_2 с использованием твердотельных МИ.

Во второй главе дается краткое описание модернизированной установки МЛЭ "ШТАТ". Представлены результаты испытаний разработанного нами молекулярного источника фосфора вентильного типа на основе термической диссоциации фосфида индия. Проведён

анализ метода определения плотности молекулярных потоков элементов III и V групп по ионному току ионизационного манометрического преобразователя типа Bayard-Alpert (ИМП В-А). Приведены экспериментальные данные по зависимости ионного тока ИМП В-А от плотности потока молекул As_2 . Обсуждён способ определения плотности потока молекул элементов V группы по измеренному ионному току ПМИ В-А, полному сечению ионизации молекул элементов V группы, температуре зоны крекинга МИ элемента V группы и измерительной константе ИМП В-А.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования влияния T_s , плотности потоков молекул As_2 , P_2 и атомов элементов III группы на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$. Проведено обсуждение полученных экспериментальных данных.

В четвертой главе описана лабораторная технология выращивания сложных гетероструктур, содержащих слои твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, разработанная на основе данных, полученных в ходе выполнения диссертационной работы. Приведены примеры выращенных структур и характеристики полупроводниковых приборов, изготовленных на их основе.

Завершают диссертацию выводы и заключение.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Фосфид индия пригоден для использования в качестве шихтового материала в источниках вентильного типа, предназначенных для получения потока молекул P_2 в установках МЛЭ. Источники вентильного типа на основе термического разложения InP пригодны как для выращивания сложных гетероструктур на основе слоёв твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с любой заданной долей фосфора, так и для проведения экспериментов, направленных на изучение процессов, протекающих на поверхности роста при МЛЭ.

2. Снижение скорости роста твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}(001)$ ведёт к снижению отношения коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора.

3. Отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора при МЛЭ соединений $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ снижается в ряду твёрдых растворов $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}(001)$, $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}(001)$, $\text{AlP}_x\text{As}_{1-x}(001)$.

Научная новизна работы состоит в том, что в широком диапазоне условий роста исследовано влияния температуры подложки, плотности потоков молекул As_2 , P_2 и атомов элементов III группы на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$. Получены данные о влиянии скорости роста на отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора при МЛЭ твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}(001)$, а также о влиянии состава твёрдых растворов $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}(001)$ в подрешетке элементов третьей группы на отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора при МЛЭ.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Создан молекулярный источник фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP . Источник предназначен для получения потока молекул P_2 в установках МЛЭ и пригоден как для выращивания сложных гетероструктур со слоями фосфорсодержащих соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, так и для проведения экспериментов, направленных на изучение процессов, протекающих на поверхности роста при МЛЭ.

2. Разработана лабораторная технология получения методом МЛЭ гетероструктур, содержащих слои твёрдых растворов $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ с любой заданной долей фосфора. Разработанная технология позволяет выращивать сложные структуры, предназначенные для физических исследований и для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения.

Диссертация содержит 112 страниц текста, 48 рисунков, 4 таблицы, список литературы из 200 названий.

МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$ И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В главе приведён обзор литературных данных по проблемам, рассмотренным в диссертации. Изложены основные представления о процессах, протекающих на поверхности соединений $A^{III}B^V$ при МЛЭ, и рассмотрены методы исследования этих процессов. Описаны способы контроля параметров роста и обсуждено влияние условий эпитаксии на состав твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ в подрешётке V группы. Приведены модели процесса роста твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$. Сформулированы основные задачи диссертационной работы.

1.1. Исследование процесса роста соединений $A^{III}B^V$.

В основе метода МЛЭ лежит взаимодействие атомов и молекул с поверхностью кристаллической подложки в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ). В результате этого взаимодействия образуются эпитаксиальные слои. Атомы и молекулы доставляются на поверхность в виде потока частиц. Рост кристалла в условиях МЛЭ включает в себя следующие процессы: 1) адсорбцию падающих на подложку атомов или молекул; 2) миграцию адсорбированных частиц по поверхности подложки; 3) встраивание атомов и распавшихся на атомы молекул в кристаллическую решётку растущего соединения; 4) десорбцию атомов и молекул с поверхности; 5) формирование структуры поверхности и её изменение в зависимости от температуры подложки, состава молекулярных потоков и их величины.

Для изучения этих процессов применяют такие поверхностно-чувствительные методы как отражательная масс-спектрометрия (ОМС), дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭО), электронная спектроскопия (ЭОС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и другие. Полученные данные используют при решении прикладных и теоретических задач.

Наиболее глубоко и всесторонне изученным можно считать процесс гомоэпитаксиального роста на грани GaAs(001). Полученные результаты важны для понимания процессов роста плёнок почти всех соединений $A^{III}B^V$ [18]. Поэтому представляется целесообразным начать литературный обзор с работ, посвященных проблемам получения GaAs методом МЛЭ.

1.1.1. Гомоэпитаксиальный рост на поверхности GaAs(001).

Одной из первых работ по изучению взаимодействия потоков Ga и As_4 с поверхностью GaAs следует считать работу Артура [19]. Было обнаружено, что характеры взаимодействия атомов галлия и молекул мышьяка с поверхностью существенно различаются. Так, миграция Ga по поверхности (111) начиналась только при температуре выше 252°C , а по поверхности $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ при температуре 152°C . В случае экспериментов с потоком молекул As_4 получить четкую тень от маски на поверхности кристалла не удавалось (даже при температуре образца 77K). Автор объяснил это явление слабой термической аккомодацией молекул As_4 , а Фоксон и Джойс (Joyce B.A.) связали этот результат с сохранением молекулами As_4 подвижности на поверхности GaAs даже при такой низкой температуре [20].

Особенности взаимодействия атомов Ga и молекул As_2 с поверхностью GaAs были изучены в работе Артура [21]. Используя модуляцию падающих потоков в сочетании с методом ОМС, автор показал, что время жизни атомов Ga на поверхности {111} в диапазоне температур $680\text{-}600^\circ\text{C}$ составляет 1-10сек, а энергия активации десорбции Ga $\sim 2,5\text{ эВ}$ ($241,18\text{ кДж/моль}$). Поэтому, при $T_S < 480^\circ\text{C}$ десорбция Ga с поверхности кристалла практически отсутствует. Было обнаружено, что коэффициент встраивания мышьяка из молекулярной формы As_2 на поверхности, покрытой мышьяком, равен 0, и только при избытке на поверхности атомов Ga значение S_{As_2} становится больше 0. Для роста плёнки GaAs стехиометрического состава необходимо, чтобы

поток мышьяка превышал поток Ga. Было показано, что в широком диапазоне значений температуры подложки скорость роста (V_g) плёнок GaAs определяется потоком Ga. Только, при T_s выше 640°C начинается заметное падение V_g . Это связано с испарением Ga с поверхности кристалла [22 - 26]. Из работы [22] следует, что константа скорости десорбции Ga определяется T_s и не зависит от потока As_4 . Энергия активации десорбции Ga составляет 2,56 эВ (246,97 кДж/моль) и сравнима с энергией активации испарения Ga с поверхности жидкого металла.

Работы Фоксона, Джойса и др. [20, 27, 28] оказали большое влияние на формирование представлений о механизмах роста при МЛЭ GaAs. В ходе экспериментов с модулированными потоками (это один из вариантов метода ОМС) Фоксон и Джойс получили данные по росту GaAs из Ga и As_4 [20] и из Ga и As_2 [28]. В работе [18] авторы обобщили свои результаты и представили их в виде моделей роста. В настоящее время эти модели являются общепризнанными и приводятся во многих обзорных работах и книгах, посвящённых проблемам МЛЭ [29 - 33]. Согласно моделям Фоксона и Джойса существует принципиальная разница между механизмами встраивания в растущую плёнку мышьяка из молекул As_4 и из молекул As_2 . Так, попадая на поверхность, молекулы As_2 адсорбируются в слабо связанное состояние [28]. В этом состоянии они мигрируют по поверхности, сохраняя свою индивидуальность. Диссоциативная хемосорбция адсорбированных молекул As_2 происходит на атомах Ga, встроенных в решётку. В отсутствие свободных атомов Ga молекулы As_2 имеют измеряемое время жизни, но при этом $S_{\text{As}_2}=0$. В условиях поступления атомов галлия на поверхность S_{As_2} становится отличным от нуля и линейно растёт с увеличением плотности потока галлия (J_{Ga}). Коэффициент S_{As_2} достигает единицы, когда $J_{\text{Ga}} \approx 2 \times J_{\text{As}_2}$. При $J_{\text{Ga}} > 2 \times J_{\text{As}_2}$ на поверхности кристалла происходит накопление металлического Ga.

Молекулы As_4 также образуют на поверхности GaAs(001) подвижный промежуточный слой [20]. При $T_S < 177^\circ C$ на поверхности, обогащённой галлием, имеет место бездиссоциативная хемосорбция As_4 , а S_{As_4} стремится к единице. В области значений T_S от $177^\circ C$ до $327^\circ C$ хемосорбция As_4 носит диссоциативный характер и наблюдается только при поступлении на поверхность атомов галлия. В этом случае S_{As_4} не превышает 0,5. По мнению авторов, происходит парная диссоциация молекул As_4 , в результате которой четыре атома As встраиваются в растущий слой, а оставшиеся четыре атома десорбируются в виде молекулы As_4 . Из предложенного механизма роста следует, что при МЛЭ GaAs $S_{As_4} \leq 0,5$, а рост плёнок GaAs стехиометрического состава из потоков Ga и As_4 возможен только при $J_{Ga} < 2 \times J_{As_4}$. При T_S выше $327^\circ C$ появляется десорбционный поток As_2 , связанный с декомпозицией GaAs.

Применение метода ДБЭО в процессе МЛЭ позволило получать информацию *in situ* о состоянии поверхности. Открытие эффекта осцилляций интенсивности особенностей картины ДБЭО (ДБЭО-осцилляций) при МЛЭ GaAs [34, 35] положило начало широкому использованию метода ДБЭО для получения информации о кинетике ростовых процессов. Период ДБЭО-осцилляций соответствует времени роста одного молекулярного слоя (монослой или МС). В случае GaAs(001) МС состоит из слоя атомов галлия и слоя атомов мышьяка и составляет $a/2$, где a – параметр решётки. Нив (Neave J.H.), Джойс и др. предложили в [36, 37] общепринятую на сегодняшний день модель ДБЭО-осцилляций. Она основана на предположениях, которые высказал Wood С.Е. в [35]. Согласно этой модели, осцилляции интенсивности картины ДБЭО связаны с периодическим зарождением, разрастанием и коалесценцией двумерных островков на изначально гладкой поверхности. Длина границ и площадь островков меняется с периодом, соответствующим времени роста одного монослоя. Затухание осцилляций связывают с появлением новых центров роста на ещё

растущих островках. С ростом T_S длина диффузии адатомов Ga увеличивается. Когда она сравнивается с половиной расстояния между ступенями, островки перестают зарождаться, а встраивание происходит в ступени. При этом ДБЭО-осцилляции не наблюдаются. С понижением T_S плотность образующихся зародышей увеличивается, а их размер уменьшается. При дальнейшем понижении T_S начинается процесс многоуровневого зарождения, при котором также нет ДБЭО-осцилляций.

На основе модели [36, 37] был предложен способ определения параметров поверхностной диффузии адатомов [38] и экспериментально определены энергии активации и длины диффузии адатомов Ga и Al [38, 39]. В [40] установлено влияние поверхностных структур (ПС) на диффузию адатомов Ga на GaAs(001), определено влияние отношения J_{As}/J_{Ga} на кинетику встраивания Ga [41]. Показан анизотропный характер диффузии адатомов Ga на GaAs(001) [42]. Оказалось, что коэффициент поверхностной диффузии Ga на GaAs(001) в направлении $[0\bar{1}1]$ в четыре раза превышает коэффициент поверхностной диффузии в направлении $[011]$.

Но существуют экспериментальные данные, которые модель, предложенная в [36, 37], описывает неудовлетворительно. Например, наблюдаемое удвоение частоты ДБЭО-осцилляций при МЛЭ GaAs [43], существование ДБЭО-осцилляций при очень низких (60°C) температурах роста GaAs [44], повторное появление фазы двумерно-слоевого роста после её исчезновения с понижением T_S при МЛЭ AlAs на AlAs(001) [45]. Так, удвоение частоты осцилляций в [43] объясняется суперпозицией интенсивностей от упруго отражённых и диффузно рассеянных электронов, имеющих одну частоту, но разные фазы. Для объяснения повторного появления фазы двумерно-слоевого роста при понижении T_S авторы [46] расширили модель, предложенную Нивом, Джойсом и др. в [36, 37], введя в рассмотрение барьер на переход адатома с верхней террасы на нижнюю. Предполагалось, что высота этого барьера немонотонно зависит от T_S .

Важным положением моделей роста GaAs(001), которые предложили Фоксон и Джойс в [18], является тезис о промежуточном слабосвязанном состоянии молекул элементов V группы. Существует экспериментальное подтверждение тому, что молекулы As₄ действительно могут образовывать такой слой. В работе [20] Фоксон и Джойс показали, что при значениях T_S, лежащих в диапазоне 27-177°C, время жизни молекул As₄ на поверхности GaAs(001), обогащённой мышьяком, составляет ~10⁻³-10⁻⁵ с, а энергия активации их десорбции ≈0,38 эв (36,66 кДж/моль). Результаты работы [47] также говорят в пользу существования слабосвязанного слоя молекул As₄. В этой работе методом ОМС авторы наблюдали осцилляции величины десорбционного потока молекул As₄ при МЛЭ AlAs, GaAs и InAs на поверхности (001). Период осцилляций соответствовал времени роста одного монослоя. Наличие таких осцилляций свидетельствует о периодическом изменении химической активности поверхности, и о влиянии этого изменения на заселённость промежуточного адсорбционного слоя.

Что касается молекул As₂, то некоторые авторы ставят под сомнение если не существование то, во всяком случае, значимость роли физисорбированного состояния As₂ в процессе роста [48, 49, 50]. Такие выводы делаются, в том числе, и на основании данных приведённых в работе Фоксона и Джойса [28]. Эти авторы показали, что время жизни молекул мышьяка As₂ до десорбции при T_S=200°C составляет менее 10⁻⁵ с. Из-за недостаточной разрешающей способности аналитического оборудования получить данные об энергии активации десорбции As₂ не удалось. Но Фоксон и Джойс обнаружили, что при T_S ниже 327°C в отражённом от подложки потоке начинают появляться молекулы As₄. Температурная зависимость доли молекул As₄ в отражённом потоке носит немонотонный характер. С понижением T_S, доля молекул As₄ сначала растёт, а затем, достигнув некоторого значения, начинает падать. Модуляция исходного молекулярного потока As₂ не приводила к появлению модуляции сигнала от потока As₄ даже при частоте 0,5 герц.

Время жизни молекул As_4 до десорбции было оценено как ~ 1 с. Авторы признают, что есть значительное расхождение этих данных с данными о времени жизни молекул As_4 на поверхности GaAs(001), которые они получили в работе [20]. Фоксон и Джойс показали, что закон скорости десорбции As_4 относительно падающего потока As_2 носит первый порядок. Это свидетельствует о том, что столкновение молекул As_2 не является лимитирующей стадией. Авторы признают, что нужны дополнительные исследования, и высказывают предположение о некотором особом состоянии молекул мышьяка на поверхности. В рассмотренном диапазоне T_S в это состояние переходят только молекулы As_2 . Описанное явление может быть обусловлено конденсацией молекул As_2 на поверхности GaAs [51]. Этим можно объяснить малое время жизни As_2 при низкой T_S .

В [52] Гарсиа, Нери и Массис (Garcia J.C., Neri C., Massies J.) приводят результаты исследования кинетики взаимодействия потока молекул As_2 и As_4 с GaAs(001) в Ga-обогащённых условиях. Исследования проводились методом ДБЭО осцилляций. Полученные авторами оценки S_{As_4} и S_{As_2} сопоставимы с данными работ Фоксона и Джойса [20, 28]. Так в [52] $S_{As_4} \approx 0,55$. Следует отметить, что для измерения потоков в [52] использовался ионизационный манометрический преобразователь типа Bayard-Alpert (ИМП В-А). При обработке экспериментальных данных Гарсиа и др. учитывали коэффициенты относительной чувствительности преобразователя к молекулам As_2 и As_4 . Коэффициенты рассчитывались по методике, предложенной в [53]. Это вызывает сомнение в правильности определения коэффициентов встраивания молекул As_4 и As_2 по причине возможной ошибки в оценке величины J_{As_4} и J_{As_2} [54]. Авторы [52] определили, что энергия активации десорбции As_2 составляет 1,44 эв (138,92 кДж/моль). Эта энергия ниже энергии связи Ga – As, но выше характерной энергии физисорбции - 0,25-0,6 эв (24,12-57,88 кДж/моль).

Авторы рассматривают этот результат как свидетельство очень быстрого перехода молекул As_2 в хемосорбированное состояние. Гарсия и др. отмечают, что As_4 ведет себя иначе. Эти молекулы хемосорбируются с меньшей вероятностью, чем As_2 . Авторы делают ссылку на работу [55], в которой было показано, что в эквивалентных условиях переход из (2×4) в (4×4) происходит быстрее в потоке As_2 , чем в потоке As_4 . Авторы [52] нашли, что энергия активации десорбции As_4 в области T_s выше $550^\circ C$ составляет 0,37 эв (35,67 кДж/моль), что хорошо согласуется с данными [20]. Они связали этот процесс с десорбцией As_4 из физисорбированного состояния.

В работе [50], соавторами которой являются Нив и Джойс, приводятся результаты исследования кинетики встраивания мышьяка из молекул As_2 и As_4 при гомоэпитаксиальном росте на GaAs(110). Исследования проводились методом ДБЭО осцилляций при фиксированном молекулярном потоке мышьяка As_2 (As_4), но разном потоке Ga. При разных T_s регистрировался момент перехода от режима роста, ограниченного поступлением атомов галлия, к режиму роста, ограниченному поступлением молекул мышьяка. Экспериментальные данные были проанализированы с использованием модельных построений. В моделях учитывалось существование физисорбированного состояния молекул As_2 и As_4 . Предполагалось, что встраивание мышьяка происходит из физисорбированного состояния через промежуточное хемосорбированное состояние димеров мышьяка, как в случае As_2 , так и в случае As_4 . При рассмотрении процесса с участием As_4 , было принято приближение парной хемосорбции. По мнению авторов в условиях ограничения V_g поступлением молекул мышьяка физисорбированное состояние не играет особой роли. Авторы делают вывод, что финальная стадия встраивания мышьяка не зависит от исходной молекулярной формы, т.к. встраивание атомов мышьяка в кристалл происходит через слой хемосорбированных димеров мышьяка.

В [56] из первых принципов были выполнены расчёты параметров процесса адсорбции молекул As_2 на реконструированную поверхность $\beta 2(2 \times 4)$ GaAs(001). Авторы приняли, что переход молекул As_2 из физисорбированного состояния в сильно связанное состояние происходит с преодолением потенциального барьера. Рассматривалась хемосорбция As_2 как на димерах мышьяка, которая ведёт к перестройке поверхности в ПС $c(4 \times 4)$, так и на атомах галлия между мышьяковыми доменами. Авторы отмечают, что, когда молекула попадает на поверхность, её ориентация и положение не обязательно должны быть подходящими для перехода в хемосорбированное состояние. Энергия физисорбции по разным методикам оценивалась как 0,2 и 0,7 эв (19,3 и 67,5 кДж/моль). Авторы считают, что в отсутствие адатомов галлия на поверхности $\beta 2(2 \times 4)$ сильная связь молекулы As_2 с поверхностью может быть организована с парой верхних (структурных) димеров мышьяка ячейки $\beta 2(2 \times 4)$. В этом случае на поверхности появляются избыточные для данной структуры димеры мышьяка. Энергия связи избыточного димера со структурными димерами оценивается как 1,6 эв (154,4 кДж/моль) для приближения полной плотности и 2,2 эв (212,2 кДж/моль) для приближения локальной плотности (ЛП) обменно-корреляционного потенциала. Присутствие внеструктурных димеров в соседних ячейках незначительно сказывается на энергии связи избыточных димеров (менее 0,1 эв (9,6 кДж/моль)). По оценкам авторов захват молекул в эти позиции происходит с минимальной энергией активации тогда, когда сначала рвётся связь одного структурного димера, а затем второго. При попытке одновременной атаки двух соседних структурных димеров возникает потенциальный барьер порядка 1 эв (96 кДж/моль) (по оценке ЛП). Когда на поверхность $\beta 2(2 \times 4)$ попадают атомы галлия, то они с большей вероятностью занимают места в долинах между мышьяковыми доменами [57]. При этом образуются ячейки структуры $\alpha(2 \times 4)$. Авторы [56] показали, что наиболее сильная связь с поверхностью образуется при хемосорбции

As_2 на паре атомов галлия, занимающих такие междоменные позиции - 2,4 эВ (231,5 кДж/моль) (3,5 эВ по ЛП (337,7 кДж/моль)). При этом формируется локальная ячейка $\beta(2 \times 4)$. Более слабая связь между хемосорбированной молекулой As_2 и поверхностью образуется на одном атоме галлия – 1,9 эВ (183,3 кДж/моль) (2,6 эВ по ЛП (250,8 кДж/моль)). Авторы предполагают, что в процессе хемосорбции полная диссоциация связей в As_2 не происходит, и молекулы мышьяка имеют возможность переходить из хемосорбированного состояния в физисорбированное и обратно.

Авторы работы [58] провели совместный анализ модели роста GaAs(001) из потока As_2 и полуэмпирической модели фотоэмиссии. Результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными. Было показано, что если учитывать наличие физисорбированного состояния для молекул As_2 , то модели более адекватно описывают ДБЭО-осцилляции и осцилляции тока фотоэмиссии.

Одним из определяющих процессов, протекающих на поверхности GaAs(001) при МЛЭ, является десорбция димеров мышьяка из хемосорбированного состояния. Из сопоставления экспериментальных данных с моделью в [59] была определена зависимость константы скорости десорбции As_2 от температуры. Энергия активации десорбции составила 3,9 эВ (376,2 кДж/моль). При этом авторы отмечают, что величина предэкспоненциального множителя получилась слишком большой. Такая величина не может быть физически обоснована, поэтому авторы высказали предположение об неаррениусовском характере десорбции As_2 . Тем не менее, полученная константа скорости десорбции As_2 позволила авторам с хорошей точностью описать эксперименты из [60] по измерению времени перехода между ПС в зависимости от T_s . В [59] предполагается, что диссоциация и встраивание As_4 зависят только от количества свободного Ga на поверхности и не зависят от температуры.

В работе [61] методом ОМС-осцилляций, с использованием времяпролетного масс-спектрометра и лазерной ионизации молекул мышьяка в потоке, получены данные о зависимости скорости десорбции As_2 от температуры поверхности GaAs, находящейся в потоке As_4 . Было показано, что эта зависимость носит немонотонный характер. Это может быть объяснено тем, что десорбция As_2 зависит от ПС на GaAs(001) [62, 63].

Методом поверхностной фотоадсорбции в [64] и методом ДБЭО в [65] исследовалась десорбция мышьяка и фосфора с поверхности GaAs(001), InAs(001), GaP(001), InP(001). В качестве источников элементов V группы использовались AsH_3 и PH_3 . Обнаружено, что десорбция элементов V группы описывается реакцией первого порядка в широком диапазоне T_s . Константа скорости десорбции коррелирует с энергией диссоциации бинарных соединений. Энергия активации процесса десорбции близка по величине к стандартной теплоте формирования паров, состоящих из димеров, и слабо зависит от типа подложки.

1.1.2. Экспериментальное исследование процесса роста твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$.

Пионерской работой, посвященной проблемам получения твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ методом МЛЭ, является статья Артура и Ле Пора [1]. В ней авторы сообщают о выращивании плёнок GaP_xAs_{1-x} из потоков Ga, As_2 и P_2 на подложках GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) и GaP($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Потоки молекул элементов пятой группы и поток атомов галлия авторы получали путём термического разложения GaAs и GaP. Состав и интенсивность молекулярных потоков определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Доля элементов V группы в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x} задавалась отношением потоков As_2 и P_2 , а скорость роста определялась по толщине выращенной плёнки, и составляла 10-20 нм/мин. Слои выращивались при $T_s=602^\circ C$. О способе контроля T_s не сообщается. Опираясь на данные работы Артура [21], авторы

предполагали, что отношение доли As к доле P в твёрдом растворе будет равно отношению молекулярных потоков мышьяка и фосфора при росте. Но оказалось, что концентрация фосфора в плёнке была существенно ниже ожидаемой. Авторы определили, что эффективность встраивания мышьяка выше эффективности встраивания фосфора в 4,2 раза. В [1] при изменении отношения потоков As_2 и P_2 существенно менялась V_g и отношение потоков галлия и элементов пятой группы. Поэтому, интерпретировать характер зависимости доли мышьяка в плёнке от отношения потоков As_2 и P_2 довольно сложно. Тем не менее, полученные результаты имеют большое значение, так как было показано, что при росте твёрдых растворов замещения по пятой группе коэффициент встраивания фосфора существенно ниже коэффициента встраивания мышьяка.

В [66, 67] Наганума и Такахаши (Naganuma M. и Takahashi K.) вырастили методом МЛЭ плёнки GaP_xAs_{1-x} ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). В отличие от [1], потоки Ga, As_4 и P_4 в [66] получали путем испарения элементарных форм галлия, мышьяка, и фосфора из эффузионных ячеек. Долю фосфора в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x} авторы меняли, варьируя температуру источника мышьяка. Температура подложки была равна $550^\circ C$. О способе измерения T_s не сообщается. Была выращена плёнка с градиентным составом в подрешётке пятой группы. Структура выращивалась при понижении температуры на источнике мышьяка. Состав плёнки менялся от GaAs до GaP. В [67] Наганума, Такахаши и др. сообщают о получении методом МЛЭ пленок твёрдых растворов GaP_xAs_{1-x} (111) с градиентным составом. Как и в [66] состав твёрдого раствора менялся путём изменения плотности потока мышьяка при фиксированных потоках фосфора и галлия (x менялся от 0 до 1). Температура подложки была равна $550^\circ C$. О способе измерения T_s не сообщается. В [66, 67] авторы продемонстрировали, что составом твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} можно эффективно управлять, меняя поток мышьяка, при фиксированном значении потока фосфора и галлия.

Важным параметром метода МЛЭ является температура подложки. Роль T_S обусловлена активационным характером процессов, протекающих на поверхности при МЛЭ. В [68] Гонда и Матсушима (Shun-ichi Gonda и Yuichi Matsushima) исследовали влияние T_S и отношения потоков фосфора и мышьяка на состав твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} . Авторы пишут, что в работах [1] и [66] мало внимания уделено роли T_S в формировании состава твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} . Гонда и Матсушима отмечают, что в состав твёрдого раствора входят легко летучие элементы, поэтому влияние температуры должно быть заметно. Была выращена серия плёнок при T_S , равной 540°C, 560°C и 580°C и разным отношении потоков фосфора и мышьяка. Подробности о способе измерения T_S не сообщаются. В работе [68] отношение потоков определялось по показаниям ионизационного вакуумметра. При этом не уточняется, в каком виде использовались эти показания при интерпретации экспериментальных данных. Молекулярная форма элементов пятой группы в потоке не указана. Скорость роста во всех случаях была низкая и приблизительно составляла 2 нм/мин. Авторы обнаружили сильную зависимость состава твёрдого раствора от температуры подложки. С повышением T_S доля фосфора в твёрдом растворе снижалась. В работе [69], являющейся расширенным вариантом работы [68], Матсушима, Гонда и др. приводят спектр масс, полученный во время роста твёрдого раствора $GaAs_{0,3}P_{0,7}$. Спектр свидетельствует (исходя из соотношения пиков) о том, что в потоке присутствовали не только тетрамеры фосфора, но и димеры (для мышьяка приведён спектр только до массы, равной 150). Но, если судить по температурам источников мышьяка и фосфора, то концентрация димеров в прямом молекулярном потоке должна быть ничтожно мала. Обсуждая влияние T_S на отношение S_P/S_{As} , Матсушима, Гонда и др. отмечают, что в схожих ростовых условиях их оценки S_P/S_{As} близки к данным, полученным в [1]. Следует отметить, что зависимость доли фосфора в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x} от T_S , обнаруженная

авторами [68, 69], подтверждения в работах других авторов не получила [2, 71, 75, 89]. Было обнаружено, что температура подложки либо не влияет на состав твёрдого раствора [2], либо доля фосфора растёт с ростом T_s [71, 75, 89].

Существенное влияние на развитие представлений о процессе роста твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ оказала работа Фоксона, Джойса и Норриса (Norris M.T.) [2]. В этой работе авторы исследовали факторы, влияющие на состав твёрдых растворов при МЛЭ $Ga(In)P_xAs_{1-x}$ на грани $GaAs(001)$. С использованием метода модулированных потоков были проведены прямые измерения времени жизни и коэффициента прилипания молекул As_4 и P_4 . Построена зависимость времени жизни As_4 и P_4 от T_s . В качестве молекулярных источников использовались ячейки Кнудсена. T_s контролировалась по показаниям термопары, помещённой в отверстие, сформированное в теле подложки. Плотность молекулярных потоков определялась по сигналу ионизационного манометрического преобразователя. При измерениях датчик помещался на позицию подложки. Калибровка ИМП по Ga и In была проведена с использованием молекулярных потоков, измеренных по количеству вещества, осаждённого на пластинку, помещённую в поток. В случае молекул As_4 и P_4 калибровка преобразователя носила более опосредованный характер. Величину потока As_4 (P_4) определяли с помощью масс-спектрометра по отраженным от подложки $GaAs$ (GaP) потокам. Калибровка масс-спектрометра проводилась по разнице между сигналами, полученными без роста и в условиях роста с известной скоростью. При этом делалось предположение, что коэффициент прилипания без роста равен 0 [18], а рост плёнки носит стехиометрический характер. Точность измерений оценена как $\pm 10\%$. Фоксон и др. показали, что если на подложку направлены потоки As_4 и P_4 , избыточные по отношению к потоку $Ga(In)$, то вероятность встраивания мышьяка намного выше вероятности встраивания фосфора (до 50 раз). Преимущественное встраивание мышьяка они объясняют

более длительным временем жизни молекул As_4 до десорбции по сравнению со временем жизни P_4 .

В [2] Фоксон и др. пишут, что в работах [68, 69] обнаружена существенная зависимость состава твёрдых растворов $Ga(In)P_xAs_{1-x}$ от температуры подложки, в то время как их данные в [2] свидетельствуют о пренебрежимо слабом влиянии T_S на x . Авторы [2] допускают возможность существования слабой температурной зависимости в силу отличия энергии активации десорбции молекул As_4 с поверхности $GaAs$ (0,48 эВ (46,31 кДж/моль)) и молекул P_4 с поверхности GaP (0,32 эВ (30,87 кДж/моль)). Но кинетическая модель, предложенная авторами, рассмотренная в логической связке с их ранними результатами по взаимодействию As_4 и Ga на поверхности $GaAs(100)$ [20], предполагает отсутствие зависимости состава твёрдых растворов от T_S . Так, коэффициент прилипания As_4 на $GaAs$ определяется поступлением атомов Ga и не зависит от температуры подложки до тех пор, пока диссоциация $GaAs$ пренебрежимо мала. Эти условия не наблюдаются при температурах ниже $527^\circ C$. При постоянном отношении потоков Ga и As_4 коэффициент прилипания фосфора тоже не должен зависеть от температуры, так как число мест доступных для взаимодействия с P_4 не меняется. Поэтому авторам не ясно, почему в [68, 69] была обнаружена сильная температурная зависимость. Они считают, что наиболее вероятно это связано с неомогенностью распределения анионов и диффузией атомов фосфора в подложку. Следует отметить, что рассуждения Фоксона и др. справедливы для $T_S < 527^\circ C$ (они сами подчеркивают это), а данные работ [68, 69] получены в диапазоне T_S от $540^\circ C$ до $580^\circ C$.

Авторами [2] был выращен ряд пленок $Ga(In)P_xAs_{1-x}/GaAs(001)$. Для изменения состава твёрдого раствора менялась J_{As_4} при фиксированных значениях J_{P_4} и J_{Ga} . Авторы приводят зависимость доли мышьяка в твёрдом растворе от J_{As_4}/J_{Ga} . Экспериментальные данные, полученные

при разных значениях T_s , авторам удалось аппроксимировать одной прямой линией.

Как отмечалось выше, десорбция элементов пятой группы с поверхности эпитаксиальных слоёв является одним из определяющих процессов при МЛЭ соединений $A^{III}B^V$. В работе [72] Лианг и Ту (Liang B.W. и Tu C.W.) методом ДБЭО исследовали десорбцию элементов V группы с поверхности GaAs(001) и GaP(001). В статье не указан способ измерения T_s , но есть ссылка на работу, в которой описываются технические подробности установки. К сожалению, в списке литературы, приведённой в [72], сообщается, что эта работа не опубликована. В более ранней работе авторов [73] говорится, что они проводят эксперименты на подложках из материала $A^{III}B^V$, приклеенных с помощью In на подложку Si, а контроль T_s осуществляется с помощью пирометра. В качестве контрольной точки используется температура плавления InSb.

В [72] Лианг и Ту регистрировали изменение интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭО после прекращения поступления димеров элементов V группы на поверхность подложки при разных значениях T_s . Потоки As_2 и P_2 получались путем крекинга AsH_3 и PH_3 . Предполагалось, что если перекрыть поток As_2 (P_2), то в процессе диссоциации GaAs (GaP) и десорбции димеров мышьяка (фосфора) будет происходить огрубление поверхности. Зеркальный рефлекс (ЗР) картины ДБЭО чувствителен к таким процессам. Поэтому, если следить за изменением интенсивности зеркального рефлекса (ИЗР) во времени, то можно получить информацию о характере десорбции. В диапазоне T_s от $570^\circ C$ до $620^\circ C$ ИЗР падала, а в интервале от $510^\circ C$ до $545^\circ C$ возрастала. С повышением температуры скорость изменения ИЗР возрастала во всех случаях. Повышение ИЗР при низких температурах авторы связывают с накоплением на поверхности избыточного количества димеров элементов V группы в процессе выдержки подложки в молекулярном потоке без роста. Обработку экспериментальных

данных авторы провели в предположении, что ИЗР линейно зависит от степени покрытия поверхности димерами V группы, а десорбция является процессом первого порядка. Причем, десорбция мышьяка и фосфора идёт в виде димеров. Позднее другими авторами была показана справедливость такого подхода [74]. Авторы [72] определили энергию активации десорбции димеров мышьяка с поверхности GaAs(001) и фосфора с поверхности GaP(001). В случае GaAs(001) энергия активации составила 2,52 эВ (243 кДж/моль), а в случае GaP(001) – 1,86 эВ (180 кДж/моль). Лианг и Ту отмечают, что полученные значения энергии активации почти такие же, что и в случае InAs(001) и InP(001). Авторы делают вывод, что десорбция не зависит от типа поверхности. Они отдают ключевую роль процессам десорбции в формировании состава твёрдых растворов (подразумевается десорбция из хемосорбированного состояния). Следует отметить, что авторы [72] при анализе экспериментальных данных не учитывали тот факт, что в процессе десорбции димеров элементов пятой группы поверхность проходит ряд структурных перестроек. Согласно данным, полученным в [62,63], энергия активации десорбции с поверхности с разной реконструкцией разная, а в точке перехода скорость десорбции может возрастать. Эти явления должны оказывать влияние на характер зависимости ИЗР от времени при выдержке поверхности без потоков.

Татсуока, Камимото (Tatsuoka Y., Kamimoto H.) и др. в [75] исследовали влияние кристаллографической ориентации поверхности подложки на состав твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ при МЛЭ из As_4 и P_2 при разной T_s . Использовались подложки GaAs с ориентацией (001), (311)A, (411)A и (511)A. Плёнки выращивались одновременно на подложках всех ориентаций. Была проведена серия ростов при $T_s=535^\circ\text{C}$, 570°C , 605°C и 640°C . Калибровка T_s проводилась предварительно на отдельной подложке GaAs по температурам плавления Al и InSb. Авторы не уточняют, каким методом контроля T_s они пользовались в процессе МЛЭ. Были получены зависимости доли

фосфора в твёрдом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ от T_S для всех 4-х ориентаций подложки. С повышением T_S возрастало и значение x . Было показано, что при $T_S=535^\circ\text{C}$ доля фосфора в образцах с ориентацией (311)A, (411)A, (511)A и (100) равна 0,17, 0,19, 0,12, и 0,08, соответственно. Т.е., относительная эффективность встраивания фосфора возрастает в ряду: (001), (511)A, (311)A и (411)A. Аргументированных предположений о возможных причинах такой последовательности высказано не было.

Поверхностная миграция молекул V группы и атомов III группы при МЛЭ соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ является одним из ключевых факторов при МЛЭ. В [76] Татсуока, Камимото и др. исследовали поверхностную миграцию атомов элементов пятой группы при МЛЭ твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ из потоков As_4 и P_2 . Для получения потока P_2 авторы применяли молекулярный источник на основе термического разложения GaP. В эксперименте использовались три типа подложек GaAs(100), с участками, имеющими другую ориентацию. Участки (311)A, (411)A и (511)A формировались путём травления полос, ориентированных вдоль $[\bar{0}11]$. Плёнки $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ были выращены одновременно на всех подложках. Исследование профиля состава слоёв в направлении, перпендикулярном полосам, показало, что в слоях с ориентацией (311)A $x=0,2$, (411)A $x=0,11$, и (511)A $x=0,14$. На участках (100) $x\approx 0,08$. Был проведен сравнительный анализ данных профилирования с результатами, полученными в [75]. Обнаруженный сдвиг составов в образцах [76] по сравнению с [75] не связан с миграцией атомов галлия, так как толщины слоёв с разной ориентацией на комбинированных образцах одинаковы. При анализе данных была использована модель диффузии, приведённая в [77]. При решении уравнений диффузии авторы пренебрегли миграцией атомов фосфора. Такой подход они мотивировали тем, что по их оценкам, основанным на результатах их работы [75], приведённое время жизни атомов мышьяка от 10 до 4 раз больше времени жизни атомов фосфора на поверхностях с рассматриваемыми ориентациями. В ходе подгонки модельных

профилей состава $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ к экспериментальным, были определены длины диффузии атомов мышьяка (L_{As}) для разных ориентаций поверхности. Для (311)А $L_{\text{As}}=35$ мкм, (411)А $L_{\text{As}}=18$ мкм, (511)А $L_{\text{As}}=33$ мкм, а для (100) $L_{\text{As}}=28$ мкм.

В [78] Татсуока и др. изучали температурную зависимость миграции атомов мышьяка при МЛЭ твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ на подложках (411)А и (100)GaAs из молекулярных потоков As_4 и P_2 . Поверхность (411)А готовилась путем шлифовки края подложки (001)GaAs. Подложка со шлифом крепилась на молибденовом носителе вместе с подложкой (100)GaAs без шлифа. Были выращены слои $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ при $T_s=535^\circ\text{C}$, 570°C и 605°C . Было проведено латеральное профилирование доли мышьяка в плёнках на подложке со шлифом и на подложке без шлифа. По профилю изменения доли мышьяка на поверхности (411)А вблизи границы с (001) была определена длина диффузии атомов мышьяка на GaPAs(411)А при $T_s=535^\circ\text{C}$, 570°C и 605°C . Длина диффузии была рассчитана путем подгонки модельного профиля доли мышьяка к экспериментальному. Задача была решена на основании модели, предложенной в [77] и приближениях, описанных в [76]. При температуре роста 535°C длина диффузии составила 15 мкм, при 570°C – 16 мкм, и при 605°C – 20 мкм. Авторы отмечают, что длина диффузии атомов галлия на GaAs(411) составляет всего 1 мкм при $T_s=590^\circ\text{C}$.

Свойства получаемых методом МЛЭ слоёв во многом определяются отношением потоков элементов V и III групп. Контролировать это отношение можно с помощью ионизационных вакуумметров. Но существует метод, позволяющий с высокой точностью *in situ* определять эффективную плотность молекулярного потока элементов V группы. Метод основан на измерении V_g по периоду ДБЭО-осцилляций в условиях избытка адатомов III группы [79, 80]. Многими авторами было показано, что при фиксированной T_s скорость роста в условиях избытка элемента III группы пропорциональна J_V . Этот метод интересен не только как средство контроля параметров роста, но и как метод

исследования кинетики взаимодействия молекул пятой группы с поверхностью. Так, работа [81] посвящена оценке точности контроля отношения потоков мышьяка и галлия при МЛЭ GaAs. Автор приводит зависимость V_g от температуры источника Ga в условиях постоянного потока As_4 и фиксированной T_s . Из представленной зависимости следует, что с увеличением потока Ga V_g растёт линейно. Но при некотором значении потока Ga происходит резкое падение V_g (в приведённом примере от 1,7 до 1,2 мкм/час). При дальнейшем увеличении потока Ga V_g остается постоянной. Автор показал, что точность определения T_s по показаниям термопары зависит от диаметра подложки. Этот вывод следует из сравнения зависимостей скорости встраивания мышьяка от T_s , полученных при постоянных потоках Ga и As_4 для подложек диаметром 2 и 3 дюйма. При этом не уточняется взаимное расположение подложки и термопары. Автор пишет, что из температурных зависимостей была определена энергия активации встраивания мышьяка. Величина этой энергии колеблется от 0,41эв до 0,53эв (39,55-51,13к Дж/моль) в зависимости от диаметра подложки. Принимая во внимание трудности с определением температуры подложки, относиться к полученным значениям энергии следует с осторожностью.

В [73] Чин (Chin T.P), Лианг и др. изучали влияние условий роста на период фосфор-лимитированных ДБЭО-осцилляций при МЛЭ из газового источника фосфора слоёв GaP(001), InP(001) и AlP на (001)GaP. Подложки приклеивались In на кремниевый носитель. T_s измерялась с помощью пирометра. В качестве реперной точки использовалась температура плавления InSb. Была определена зависимость V_g от температуры источника элемента III группы при фиксированном значении расхода PH_3 . До некоторого значения температуры источника элемента III группы логарифм V_g находится в линейной зависимости от обратной температуры. По достижении потоком элемента III группы значения, превышающего

стехиометрический предел гомоэпитаксиального роста, V_g переставала меняться. Отношение потоков V/III (терминология авторов) в момент наступления стабилизации скорости роста было принято авторами за 1. Авторы показали, что существует линейная зависимость V_g на обогащённой металлом поверхности от потока P_2 . Они отметили, что такой подход может оказаться подходящим для контроля состава твёрдых растворов GaP_xAs_{1-x} . Наблюдалась сильная зависимость V_g в металл-обогащённых условиях от T_S . С повышением T_S V_g падает. На температурной зависимости периода фосфор-индуцированных осцилляций, построенной в аррениусовых координатах, есть два хорошо выраженных участка. Один пологий, другой крутой. Крутой наклон авторы связали с десорбцией фосфора с поверхности. В случае InP определенная авторами энергия активации десорбции составила 0,61 эв (58,85 кДж/моль). Для GaP этот параметр лежит в диапазоне 0,89-0,97 эв (85,86-93,58 кДж/моль). Участок с пологим наклоном не комментируется.

В [71] Хау (Hou H.Q.), Лианг и др. пишут, что они впервые *in situ* определили состав в подрешетке пятой группы твёрдого раствора (001) GaP_xAs_{1-x} в условиях МЛЭ из газовых источников элементов пятой группы. Состав был определён с использованием ДБЭО-осцилляций в условиях роста на обогащённой галлием поверхности. Авторы отмечают, что при использовании источников открытого типа с элементарным фосфором трудно добиться необходимого контроля за составом в подрешётке V группы. Применение газовых источников облегчает эту задачу. Но остаются проблемы, обусловленные различием в коэффициентах прилипания мышьяка и фосфора, что проявляется в отсутствии простой зависимости между составом потоков и составом плёнки. Авторы пишут, что до недавнего (на период написания статьи) времени, условия роста подбирались по измерениям состава контрольных образцов методами рентгеновской дифрактометрии. Авторы предложили определять состав плёнки *in situ*

по осцилляциям ИЗР, полученным в условиях дефицита элементов пятой группы. Для получения таких осцилляций авторы высаживали на поверхность подложки несколько монослоёв галлия, а затем подавали поток AsH_3 и PH_3 или только AsH_3 в инжектор, нагретый до 1000°C . Эксперименты проводились при $T_S \approx 500^\circ\text{C}$. Была проведена калибровка газовой линии по осцилляциям, полученным при постоянном расходе AsH_3 , но разных расходах PH_3 .

Авторы [71] сообщают, что, вообще говоря, скорость встраивания мышьяка в $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ меняется под воздействием потока фосфора из-за замещения мышьяка фосфором. При этом не уточняется, о каком именно механизме замещения идет речь. Авторы отмечают, что в [2] Фоксон и др. обнаружили взаимное влияние потоков молекул мышьяка и фосфора на их коэффициенты прилипания. Но данные [2] были получены в условиях контроля скорости роста поступлением атомов галлия. По мнению авторов [71] в условиях избытка галлия влиянием замещения мышьяка фосфором можно пренебречь. Вероятно, речь идёт о вступлении в силу приближения стационарности концентрации центров встраивания для элементов пятой группы. Хау, Лианг и др. обнаружили, что скорость роста $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ выше скорости роста GaAs . Разница между этими скоростями роста, отнесенная к скорости роста $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, давала долю фосфора для составов с $x < 0,3$. Если доля фосфора в плёнке превышала 0,3, то возникало существенное расхождение между оценкой x , проведённой *in situ* и значением x , полученным методами рентгеновской дифрактометрии после роста. Это расхождение авторы объясняют плохими условиями наблюдения осцилляций. Но оно может быть связано и с изменением структуры поверхности.

В ходе экспериментов авторы [71] получали СР, содержащие по 15 пар GaPAs/GaAs (9,5/9,5 нм), выращенные при разных расходах фосфина. Толщины слоёв были малы, поэтому СР должны были быть псевдоморфными. В этом предположении была определена доля

фосфора в слоях по рентгеновской кривой качания (при $x < 0,3$ было хорошее согласование *in situ* и *ex situ* данных). Авторы вырастили несколько СР при фиксированной доле PH_3 в газовом потоке, но при разном отношении V/III (терминология авторов). При изменении отношения V/III от 1 до 5 состав твёрдого раствора менялся незначительно. Следует подчеркнуть, пишут авторы, что отношение V/III как отношение скоростей встраивания, определенных из ДБЭО-осцилляций, отличается от отношения V/III в потоке и является более важной характеристикой. Авторы отмечают, что состав плёнок является функцией температуры роста.

В [82] был предложен способ контроля состава твёрдого раствора $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ при МЛЭ с использованием PH_3 и AsH_3 , не требующий тестовых ростов. Авторы показали, что если расход AsH_3 таков, что гомоэпитаксиальный рост InAs протекает в In -обогащённых условиях, то при росте твёрдого раствора $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ (при тех же значениях расхода AsH_3 и плотности потока индия) доля мышьяка в плёнке будет прямо пропорциональна отношению скорости роста InAs к скорости роста твёрдого раствора. Это правило соблюдается, если расхода PH_3 превышает расход AsH_3 не более чем в 4-5 раз. Аналогичная зависимость имеет место и в случае твёрдых растворов $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ с долей галлия не более 0,35 [83]. При больших отношениях расходов PH_3 и AsH_3 прямая пропорциональность сменяется нелинейной зависимостью. Полученные авторами [82, 83] данные свидетельствуют о том, что в рассмотренных условиях роста плотность потока фосфора практически не оказывает влияния на коэффициент встраивания мышьяка.

1.1.3. Теоретическое исследование процесса роста соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Одновременно с накоплением экспериментальных данных по росту кристаллов методом МЛЭ шло изучение процессов роста теоретическими методами. Основой развития теоретических взглядов является сопоставление их с экспериментальными данными. По мере

накопления фактического материала, приходится корректировать, а порой и серьёзно менять существующие представления о процессах роста при МЛЭ. Например, выше уже обсуждались модели роста GaAs [20, 28, 36, 37]. Они сыграли большую роль в развитии представлений о процессе МЛЭ и стали общепризнанными. Тем, не менее, Фоксон в [84] отмечает, что модель, которую предложили Нив, Джойс. и др. в [36,37], находится в противоречии с более ранними моделями роста [20, 28]. Напомним, что авторами [20, 28] являются Фоксон и Джойс. В [36,37] рассматривалось формирование островков из GaAs с последующим встраиванием атомов и молекул в края ступеней, а в [20, 28] рассматривалось встраивание Ga на вакантные места As - обогащённой поверхности с последующей хемосорбцией As₂ или As₄ на атомах Ga. Фоксон в [84] замечает, что для него не ясно, есть ли конфликт между двумя взглядами на МЛЭ, или следует предпринять небольшое усилие для слияния двух подходов.

В работах [85 - 87] было применено термодинамическое рассмотрение процесса роста. Строго говоря, термодинамика может быть применима только к системам, находящимся в равновесии. Исходные вещества и продукты реакции должны находиться при одинаковой температуре. Условия проведения процесса МЛЭ кажутся далекими от равновесных, так как компоненты, участвующие в реакциях на поверхности, поступают на неё из источников с разной температурой. Но экспериментально было показано, что все попадающие на подложку частицы быстро приобретают температуру поверхности, и эта температура может быть использована в термодинамических расчетах. Относительно низкая скорость роста позволяет рассматривать процесс МЛЭ как квазиравновесный. Термодинамический подход оказался наиболее продуктивным при рассмотрении вхождения примеси и легирующих элементов в кристалл [86].

В работе [88] Егоровым А.Ю. и др. проведен термодинамический анализ процесса роста твёрдых растворов (A^{III})P_xAs_{1-x} при МЛЭ с

использованием потоков As_2 и P_2 . В основу модели были положены следующие приближения. МЛЭ рассматривается как квазиравновесный процесс. Равновесие между газовой и твёрдой фазой устанавливается на поверхности роста. За температуру системы принята T_s . Эквивалентные давления потоков десорбции от подложки атомов III группы и молекул V группы приняты за равновесные парциальные давления. Твёрдый раствор рассматривается как гомогенная смесь четырех бинарных соединений с соответствующими коэффициентами активности. Авторы показали, что учёт влияния упругих деформаций на константы равновесия реакций образования бинарных соединений приводит к лучшему согласованию экспериментальных и теоретических данных. Модель сравнивалась с экспериментальными данными, представленными в [89].

При описании процесса МЛЭ широко используется кинетический подход [28, 49, 50, 59, 90, 91, 92, 93, 94, 95]. Как правило, многие кинетические параметры, необходимые для детального описания процессов роста, неизвестны. Поэтому, приходится делать ряд упрощающих допущений, которые, так или иначе, сужают область применимости полученных результатов.

По мере накопления экспериментальных данных и их теоретического осмысления появляется возможность взглянуть на исследуемые процессы с иной точки зрения либо расширить степень детализации существующих моделей. Так, в работах [94, 95] предпринята попытка рассмотрения микромеханизмов доставки атомов и молекул к точкам роста и процессов встраивания атомов Ga и молекул $As_4(As_2)$ в изломы ступеней. Со временем проясняется обоснованность тех или иных приближений. Например, в работах [18, 50, 59, 90, 92, 94, 95] авторы использовали предположение о парной диссоциации молекул As_4 на соседних атомах Ga. Но в [48] был дан анализ процесса роста без учета парной диссоциации. Авторам [48] удалось показать, что порядок реакции адсорбции молекул As_4 незначительно влияет на результаты

модельного описания экспериментальных данных. В [96] было показано, что границы между ПС (2×4) и (3×1), c(4×4) и (2×4) в статических и динамических условиях при использовании потоков молекул As₂ и As₄ совпадают. Из этого следует, что для поддержания заданного состава поверхности GaAs(001) (степени покрытия поверхности мышьяком) при МЛЭ из пучков молекул As₄ и As₂ требуется одинаковое количество мышьяка (в атомарном выражении), поступающего на поверхность, независимо от его молекулярной формы. Это свидетельствует в пользу того, что встраивание мышьяка в форме As₄ в растущую плёнку происходит в результате простой, а не парной, как предполагалось ранее, диссоциативной хемосорбции.

В [89] Лианг и Ту предложили кинетическую модель роста твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} (001) при МЛЭ из газовых источников, которая предсказывает состав твёрдого раствора в зависимости от T_s и величины расходов AsH₃ и PH₃. Состоятельность модели проиллюстрирована на примере описания собственных экспериментальных данных. Авторы отмечают, что их модель хорошо объясняет согласие между *in situ* и *ex situ* методами определения состава твёрдых растворов, которое они наблюдали в [71]. При построении модели Лианг и Ту взяли в рассмотрение процессы массопереноса (под эти они понимают потоки), процессы адсорбции, десорбции и реакции на поверхности при росте. Они ввели понятие нормальных условий для МЛЭ из твердотельных и газовых источников. Этим условиям соответствует диапазон T_s от 450°C до 650°C при скорости роста 1 монослой в секунду (МС/с) и отношении V/III > 1 (см. работу [73]). В нормальных условиях V_g определяется скоростью поступления элементов III группы на поверхность. Это подразумевает, что поверхностные реакции могут протекать существенно быстрее, чем поступают на поверхность атомы элемента III группы. В этих условиях скорость роста не зависит от температуры подложки. Но для определения состава твёрдых растворов замещения по пятой группе,

необходимо учитывать адсорбционно-десорбционные процессы и скорости реакции между элементами пятой и третьей группы на поверхности. Авторы [89] приняли, что в нормальных ростовых условиях молекулы As_2 и P_2 физисорбируются на поверхности, а затем хемосорбируются. Атомы, после встраивания в решетку, участия в процессах десорбции-адсорбции больше не принимают.

Сначала Лианг и Ту рассмотрели рост на Ga-обогащённой поверхности. Авторы приняли, что в случае избытка атомов галлия, попавшие на поверхность молекулы элементов V группы сразу хемосорбируются. Т.е. физисорбированное состояние в рассмотрение не принимается. Хемосорбированные молекулы либо десорбируются в вакуум в виде димеров, либо встраиваются в кристалл. Скорость роста твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} авторы рассматривали как сумму парциальных скоростей роста GaAs и GaP. Долю x в твёрдом растворе они определили как разность скорости роста твёрдого раствора и скорости роста GaAs, отнесённую к скорости роста твёрдого раствора. Авторы приняли, что скорость роста GaAs, измеренная в отсутствии потока фосфора, практически равна парциальной скорости роста GaAs в условиях роста твёрдого раствора. Лианг и Ту признают, что это приближение, но считают его приемлемым, так как по данным [2] влияние потока фосфора на эффективность встраивания мышьяка незначительно. Авторы [89] отмечают, что при достаточно низкой T_S скоростью десорбции можно пренебречь, и тогда доля фосфора в твёрдом растворе будет определяться долей фосфина в газовом потоке и отношением коэффициентов прилипания мышьяка и фосфора.

Авторы [89] рассмотрели также процесс роста в нормальных для МЛЭ условиях. Во внимание было принято рассеяние поверхностью потоков компонентов V группы в вакуум; физисорбция, как начальное состояние димеров мышьяка и фосфора на поверхности; десорбция димеров из физисорбированного состояния в вакуум; хемосорбция димеров из физисорбированного состояния; переход димеров из

хемосорбированного состояния в физисорбированное; встраивание мышьяка и фосфора в кристалл из хемосорбированного состояния. Десорбция из хемосорбированного состояния в вакуум не рассматривалась. Анализ модели показал, что при достаточно низких температурах определить состав твёрдого раствора *in situ* можно по ДБЭО-осцилляциям в условиях избытка галлия. В качестве подтверждения справедливости своих допущений они приводят зависимость доли фосфора в твёрдом растворе от потока фосфина при $T_S=500^\circ\text{C}$ из [71]. Однако, начиная с некоторого значения потока фосфина, предсказания, полученные по осцилляциям, начинают существенно превосходить реальную концентрацию фосфора в плёнке. Авторы объясняют это тремя возможными причинами: 1) плохими условиями наблюдения осцилляций при больших напряжениях в плёнке; 2) частичной релаксацией слоёв (ведь они чередуют слои GaAs и $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, а состав определяют на основе анализа рентгеновских кривых качания). 3) влиянием фосфора на эффективность встраивания мышьяка. При температуре роста около 620°C доля фосфора в плёнке почти равна доле фосфина в газовом потоке.

1.2. Состав и структура поверхности (001) соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$.

ПС в значительной степени определяет физические и химические свойства поверхности и является важным параметром роста при МЛЭ соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Как и в случае изучения процессов роста, изучение морфологических и структурных свойств поверхности эпитаксиальных слоёв началось с грани GaAs(001). Поверхность GaAs(001) полярная и в идеальном представлении может оканчиваться слоем атомов Ga или As. В действительности, под воздействием внутренних и внешних сил, поверхность GaAs(001) реконструируется. Примеров влияния ПС на процессы, протекающие на поверхности GaAs(001), довольно много. Так, длина поверхностной диффузии адатомов Ga резко меняется при изменении ПС [40]. В [97] было показано, что тип проводимости слоев GaAs, полученных методом МЛЭ при легировании Ge, зависит от того,

какая ПС наблюдалась при росте. Кремний также проявляет амфотерные свойства в зависимости от состава поверхности роста GaAs [98]. В [99 - 101] было показано, что на работу выхода электрона с поверхности GaAs(001) оказывает влияние ПС.

В работе [102] впервые была предложена модель для ПС (2×4) на основе рассмотрения рядов димеров и вакансий. Проведённые расчёты полной энергии связей для поверхностных атомов показали, что почти равновероятными являются две конфигурации поверхности. Первая включает три димера мышьяка и одну димерную вакансию на поверхностную ячейку, вторая – два димера и две вакансии. Первая является предпочтительнее по энергии. Наблюдение GaAs(001)-(2×4) методом СТМ [103] показало наличие на поверхности ячеек первого типа. Это подтвердили и результаты работы [104]. Но в [104] было обнаружено, что поверхность GaAs(001)-(2×4), приготовленная при более высокой температуре, состоит из ячеек второго типа.

В работе [105] было проведено систематическое исследование картины ДБЭО от поверхности GaAs(001)-(2×4) при разных T_S . В зависимости от изменения интенсивности рефлексов дробного порядка ПС (2×4) была разделена на три фазы: α , β , γ . Авторы применили кинематическую теорию дифракции для расчёта отношений интенсивности дифракционных особенностей для различных ПС. По результатам расчётов были предложены модели структуры поверхностных ячеек для разных фаз ПС (2×4). α -фазе соответствует поверхностная ячейка с двумя димерами As и степенью покрытия поверхности мышьяком $\theta_{As} = 0,5$, β -фазе – ячейка с тремя димерами As ($\theta_{As} = 0,75$). γ -фазе соответствует ячейка β -фазы с дополнительным димером As вдоль направления [110] сверху двух димеров ($\theta_{As} = 1$). Детальный анализ *in situ* поверхности GaAs(001)-(2×4) одновременно методом ДБЭО и СТМ [106] подтвердил существование трех фаз для ПС (2×4). Однако модели для структуры поверхности были предложены другие. Поверхностная ячейка самого верхнего слоя для α , β , γ фаз

состоит из двух димеров As и двух димерных вакансий. У α и β фаз различна конфигурация второго и третьего слоёв атомов. γ -фаза является частично упорядоченной β -фазой с включениями фазы с ПС $c(4\times 4)$. Таким образом, поверхностная симметрия (2×4) отвечает трем разным ПС с разной поверхностной стехиометрией и, следовательно, с разными химическими и физическими свойствам.

Некоторые симметрии ПС, определяемые на GaAs(001) методом ДМЭ или ДБЭО, являются результатом наложения дифракционных картин от доменов с другой симметрией или возникают из-за эффектов разупорядочения поверхности. В [107] указывалось, что наблюдаемая методом ДМЭ симметрия поверхности (4×6) является результатом наложения доменов с симметрией (4×1) и (1×6) . GaAs(001)- (2×3) состоит из доменов с симметрией (4×3) и $c(4\times 6)$ [108]. Асимметричная ПС (1×3) на InSb(001) может быть составлена из ячеек с симметрией (2×4) [109].

То, что каждой ПС на GaAs соответствует своя стехиометрия поверхности, было установлено уже в пионерской работе Cho A.Y. [110]. Гораздо более сложной задачей оказалось установление зависимости между поверхностной стехиометрией и реконструкцией поверхности.

В работе [111] на основе экспериментов по адсорбции Ga на As-стабилизированные поверхности были количественно определены θ_{As} для различных ПС на GaAs(001) и изменение в степени покрытия при переходе одной ПС в другую. В [111] определен диапазон степени покрытия поверхности мышьяком (в монослоях): для ПС $c(4\times 4)$ $0,95 < \theta_{As} < 1,75$; для (2×4) $0,44 < \theta_{As} < 0,95$; для переходной структуры $(3(4)\times 1(6))$ $0,03 < \theta_{As} < 0,44$; для (4×2) $\theta_{As} < 0,03$. Подчеркивается, что момент перехода одной ПС в другую сопровождается увеличением потока десорбирующегося мышьяка.

Как отмечает Шмидт (Schmidt W.G.) в [112], до недавнего времени модель, используемая для описания структуры поверхности GaAs(001), применялась и для объяснения поверхностной геометрии (001) таких соединений как GaP и InP. Во многих случаях представление структуры

поверхности в виде рядов димеров позволяло адекватно интерпретировать экспериментальные данные. Тем не менее, многие факты оставались без объяснения. Так, симметрия димеров противоречила существованию наблюдаемой методом ДБЭО In -стабилизированной сверхструктуры (2×4) на $\text{InP}(001)$. Это стало очевидным из анализа данных СТМ [113]. При описании катион-стабилизированных поверхностных структур $\text{GaP}(001)$ [114] и $\text{InP}(001)$ [115] было сделано предположение о существовании смешанных анион-катионных димеров. Были обнаружены (2×1) и (2×2) P -стабилизированные структуры $\text{InP}(001)$ [116], и (2×1) $\text{GaP}(001)$ [117]. Тем не менее, по данным [118] реконструкция (2×4) обладает самой маленькой стабильной элементарной ячейкой. В порядке возрастания степени покрытия фосфором, на поверхности $\text{GaP}(001)$ экспериментальным путем наблюдались следующие структуры: (4×2) [117,119], (2×4) [114,119], $(2 \times 1)/(2 \times 4)$ [114,120] и (4×4) [121]. В дальнейшем экспериментально было показано, что структура (4×2) является фактически структурой (2×4) . По оценкам [112] (4×4) является энергетически более выгодной, чем P -стабилизированные структуры (2×1) и (2×2) . Автор [112] предполагает, что структуры (2×1) и (2×2) могут быть обусловлены адсорбцией водорода в условиях эпитаксии с использованием металлоорганики и гидридов. На поверхности $\text{InP}(001)$ экспериментально наблюдался приблизительно такой же ряд ПС. В [112] отмечается, что реконструкции $\beta_2(2 \times 4)$ и $\alpha_2(2 \times 4)$ присущи всем (001) поверхностям InAs , GaAs , InP , и GaP . При этом экспериментальные данные хорошо описываются теоретическими построениями. Но в случае P -обогащенных поверхностных структур вопрос об их природе остается открытым.

1.3. Фазовые диаграммы поверхности при МЛЭ.

Графическое изображение областей существования ПС в зависимости от температуры подложки и падающих потоков носит название фазовой диаграммы (ФД) поверхности при МЛЭ. Первая ФД

была построена Чо (Cho A.Y.) для поверхности GaAs($\overline{111}$) в [110]. Было показано, что граница между Ga-стабилизированной ПС ($(19)^{1/2} \times (19)^{1/2}$) и As-стабилизированной (2×2) в аррениусовских координатах – есть прямая линия с наклоном 1,17 эВ (113 кДж/моль). В [60] этим же автором была получена ФД для GaAs(100). Молекулярные потоки Ga и As₂ получали в [60,110] термическим разложением GaAs, поэтому изменение потока Ga вызывало непропорциональное увеличение потока As₂. В силу этого, приведённая в работах ФД для GaAs(001) в координатах “скорость поступления галлия - температура подложки” трудна для интерпретации. Зависимость времени перехода от структуры GaAs(001)-с(2×8) к с(8×2) при прекращении подачи потоков даёт энергию активации десорбции 3,9 эВ (376,2 кДж/моль) [60].

Позднее данные по ФД на GaAs(100) были представлены другими исследователями [25, 59, 122, 123 - 132]. Следует отметить, что опубликованные ФД не согласуются друг с другом по ряду наблюдаемых ПС и существенно различаются в расположении границ между ПС. Такое различие возникает из-за значительных трудностей в определении потока мышьяка [126,132] и T_S.

На основании того, что все три границы между ПС на статической ФД GaAs(001) описываются одной и той же энергией активации (3,9 эВ) (376,2 кДж/моль), в [122] делают вывод о том, что базовым механизмом, определяющим наклон границ, является испарение хемосорбированного мышьяка и что десорбция As₂ не зависит от стехиометрии поверхности [59]. Аналогичные результаты получены в [128]. В работах [123 - 127, 129, 131] вопрос о параллельности границ между ПС не обсуждается.

Ряд авторов [60, 123, 126] отмечает различие в температуре переходов между ПС на ФД в зависимости от того, нагревается или охлаждается поверхность. В других работах [122,125] специально подчеркивается, что гистерезис отсутствует. Наблюдение или отсутствие гистерезиса в температуре переходов может быть связано

как с разными скоростями нагрева подложки, так и с разной морфологией поверхности в различных экспериментах. Наличие большой концентрации особенностей поверхности (ступеней, различных дефектов) может существенно облегчить появление зародышей новой фазы. Так, в [133] было показано, что зарождение новой фазы со структурой (7×7) на $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ происходит на краю террас.

Характерной чертой фазовых переходов между ПС на $\text{GaAs}(001)$ и поверхностях с другими ориентациями является их обратимость. Эта особенность отмечается всеми исследователями.

Наиболее подробная ФД для $\text{GaAs}(001)$ приведена в [123,124] и в [122]. В работе [122] отмечается, что фазовые диаграммы являются полезным инструментом в определении условий роста и сопоставлении результатов, полученных в различных лабораториях, а также при формировании гетеропереходов. Нижняя граница переходов к ПС (4×2) на динамической ФД в [122, 123, 124, 128], параллельна оси абсцисс. Это означает, что в области средних и низких температур роста переход к ПС (4×2) зависит только от отношения потоков As/Ga и не зависит от температуры. В работах [122, 125] эта граница обозначена лишь схематически, в других [129, 134] – либо не обозначена, либо приводятся данные только для статической ФД [126, 130, 131].

Фазовые диаграммы поверхности $\text{InP}(001)$ и $\text{GaP}(001)$ качественно похожи на ФД $\text{GaAs}(001)$. Отличие проявляется в ряде реконструкций и в положении областей их существования.

1.4. Использование различных молекулярных форм мышьяка и фосфора для роста соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$.

В настоящее время в методе МЛЭ используются как потоки молекул As_2 , так As_4 . В случае фосфора, необходимо использовать молекулы P_2 , что обусловлено особенностями физико-химических свойств аллотропных форм этого элемента.

1.4.1 Влияние молекулярной формы мышьяка на рост и свойства эпитаксиальных плёнок.

Исходя из разницы в механизмах роста GaAs с участием молекул As_2 или As_4 [20, 28] можно было ожидать различие в свойствах слоёв, полученных методом МЛЭ из разных молекулярных форм мышьяка. Уже в первых экспериментах [135] использование потока As_2 дало улучшение электрофизических и оптических свойств GaAs, по сравнению с As_4 . В дальнейшем было показано, что на свойства выращенных структур в большей степени влияли процессы, происходящие в высокотемпературной зоне крекинга, чем изменение молекулярной формы As [136]. Авторами проведён детальный анализ свойств слоёв GaAs, полученных методом МЛЭ при разных температурах зоны крекинга, и на разных загрузках As. Показано, что источником углерода, магния, цинка (мелкие акцепторы в GaAs), серы, селена (мелкие доноры) является материал шихты источника As. Разложение соединений мышьяка с элементами VI группы при повышении температуры зоны крекинга приводит к увеличению потоков элементарных серы и селена. В результате их концентрация в электрически активной форме в слоях GaAs увеличивается. Уменьшение концентрации углерода может быть следствием увеличения эффективности взаимодействия углерода с танталом в зоне крекинга при повышении её температуры [136]. При повышении температуры зоны крекинга могут проявляться абсорбционные свойства тантала [137]. Из результатов работы [138] известно, что As не блокирует поверхность тантала, что способствует очистке потока As от примеси кислорода.

Рекомендации по использованию источника As с крекингом из [136] совпадают с выводами [139]. Для получения положительного эффекта от использования такого источника его следует загружать слитками As с минимальной концентрацией примесей серы и селена.

В [140] отмечается, что ранние работы по изучению влияния молекулярной формы As на свойства выращенных слоёв проводились с использованием несовершенных источников с крекингом и недостаточно чистых загрузок As. Исследование, проведённое в [140] с применением вентильного источника с крекингом фирмы EPI и загрузки As чистотой класса 7N5 (99,999995%), позволило сделать вывод об отсутствии превосходства качества эпитаксиальных слоёв, выращенных в потоке As_2 , по сравнению с As_4 . Для выращивания высококачественных материалов температуру зоны крекинга необходимо было снижать как можно ниже.

Следует отметить, что молекулы As_2 и As_4 имеют разную способность к конденсации. Так, для создания пассивирующего слоя As на поверхности GaAs в потоке As_4 подложку приходится охлаждать до температуры ниже $0^\circ C$ [141]. В [138] пассивирующий слой As удалось получить в потоке As_2 при комнатной температуре.

В случае получения твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ использование потока молекул As_2 может быть мотивировано более высоким коэффициентом встраивания мышьяка из As_2 по сравнению со встраиванием из As_4 [142].

Поток молекул As_2 может быть получен следующими способами: 1) путём термического разложения арсенидов элементов III группы; 2) путём крекинга молекул As_4 , образующихся в результате сублимации серого мышьяка; 3) путём термической диссоциации арсина AsH_3 .

В первом случае, в потоке As_2 присутствует паразитный поток атомов элементов III группы (до 10%). Этот способ применялся на начальных этапах развития метода МЛЭ. В настоящее время он используется крайне редко для решения специальных задач [143]. Применение третьего способа получения As_2 осложняется высокой токсичностью арсина и сопряжено с дополнительными расходами на создание и эксплуатацию систем безопасности. Применение этого способа оправдано только в рамках крупносерийного промышленного

производства. Наибольшее распространение получил второй способ. В литературе описано несколько конструкций двухзонных источников мышьяка [10, 138, 144, 145]. Функционально они состоят из низкотемпературной зоны сублимации As и высокотемпературной зоны крекинга молекул As₄. Эффективность разложения As₄ зависит от материала, из которого изготовлена зона крекинга. В [145] показано, что каталитическая активность материалов убывает в следующем порядке: Pt, Pt-Rh, Re, Ta, Mo, W-Re, графит, пиролитический нитрид бора (ПНБ). Платина и платиносодержащие сплавы вступают в реакцию с As при температуре 500°C и поэтому не могут использоваться в конструкции источника. Применение рения для изготовления зоны крекинга [145] позволило получить 95% эффективность разложения при 700°C. Использование тантала дает 95% эффективность при 850°C. Эффективность разложения зависит и от плотности потока мышьяка. При увеличении результирующего потока мышьяка от 5×10^{-7} Торр до 10^{-5} Торр эффективность зоны крекинга падает с 95% до 70% [10]. Поэтому рабочий диапазон температуры зоны крекинга лежит в пределах 900-1000°C. К недостаткам двухзонных источников следует отнести наличие сильно разогретых деталей конструкции, что приводит к дополнительному газоотделению и повышению уровня фоновых примесей в растущих плёнках [10, 135, 139].

1.4.2. Использование различных молекулярных форм фосфора при МЛЭ.

При получении фосфорсодержащих соединений A^{III}B^V методом МЛЭ необходимо использовать поток молекул P₂. Поток молекул P₄ применять нельзя, так как тетрамеры при конденсации образуют белый фосфор. Летучесть этой аллотропной формы фосфора приводит к высокому фоновому давлению в ростовой камере [5]. В силу своей высокой химической активности белый фосфор пагубно влияет на средства поддержания вакуума и другое оборудование ростовой камеры

[4]. Во время вскрытия установки МЛЭ на атмосферу кислород и вода активно взаимодействуют с белым фосфором. При этом образуются гигроскопичные окислы и фосфин [4]. Белый фосфор ядовит и легко воспламеняется на воздухе. Накопление этого вещества в камере роста создаёт серьёзные проблемы при эксплуатации и обслуживании технологического оборудования [3,4,5]. Молекулы P_2 при конденсации образуют красный фосфор. Это вещество химически менее активно и при комнатной температуре имеет низкое давление паров.

В установках МЛЭ поток P_2 получают следующими способами: 1) путём крекинга молекул P_4 , образующихся при сублимации элементарного фосфора [10]; 2) путём термической диссоциации GaP [5-7]; 3) путём термической диссоциации InP, с последующим крекингом фракции молекул P_4 [8, 9, 17]; 4) путём термического разложения PH_3 [10, 11, 12].

Из всех аллотропных форм фосфора наиболее подходящим для использования в молекулярных источниках является красный фосфор. В [13] Вискс и др. сообщили об удачной попытке использования красного фосфора в двухзонном источнике вентильного типа. Источник имел конструкцию, аналогичную конструкции МИ мышьяка, предложенной ранее в [146]. Авторы получили слои $In_{0,5}Ga_{0,5}P$ и $In_{0,5}Al_{0,5}P$, по качеству сравнимые со слоями, выращенными другими методами. Были проведены исследования влияния условий роста на свойства этих твёрдых растворов. Однако задача по обеспечению стабильности молекулярного потока фосфора решена не была. В переходной области между зоной крекинга и зоной сублимации накапливался более летучий белый фосфор. Это приводило к нестабильности молекулярного потока. Поэтому было предложено использовать молекулярные источники с тремя температурными зонами [14]. В таком источнике устанавливалось динамическое равновесие между процессами сублимации, конденсации и молекулярным потоком. В [15, 16] была применена иная технологическая схема работы трехзонных МИ. Авторы предложили

перегонять часть красного фосфора в белый, и уже белый фосфор использовать для получения молекулярного потока. Для проверки идеи авторы воспользовались источником Riber KPC40. При перегонке типичная температура в ёмкости с красным фосфором была равна 360°C, а в резервуаре для конденсации белого фосфора 60°C. Этап перегонки занимал 5 часов. За это время накапливалось такое количество конденсата, что его хватало для работы в течение 12 часов при эквивалентном давлении в потоке 3×10^{-6} Torr. После завершения процесса перегонки зона сублимации и резервуар с белым фосфором охлаждались до 25°C. В процессе дальнейшей работы нагревалась только зона крекинга. Величина потока регулировалась вентилем. При температуре резервуара с белым фосфором, равной 25°C, можно было получать поток P_2 с эквивалентным давлением паров 3×10^{-6} Torr. Работа современных твердотельных молекулярных источников фосфора вентильного типа с красным фосфором основана именно на такой технологической схеме.

Альтернативой МИ, в которых используется красный фосфор, могут служить МИ на основе термической диссоциации фосфида галлия [5-7] или индия [8, 9, 17]. При термическом разложении GaP образуются в основном молекулы P_2 [5]. Такие источники получили широкое применение для выращивания простых структур. В отличие от GaP при термическом разложении InP доля димеров в паровой фазе оказывается существенно меньше [8, 9, 147], что обуславливает необходимость использования зоны крекинга для разложения молекул P_4 на P_2 .

Источники на основе разложения PH_3 широко используются в силу высокой производительности газовых систем и практически неограниченной емкостью МИ. В системах МЛЭ $A^{III}B^V$ с газовыми источниками вскрытие установок на атмосферу проводится только для очистки и ремонта. Однако гидриды элементов V группы обладают высокой токсичностью, что сопряжено с дополнительными расходами на создание и эксплуатацию систем безопасности.

1.5. Методы контроля параметров роста при МЛЭ.

К основным параметрам роста при МЛЭ относятся T_S и плотности потоков молекул элементов III и V групп. Измерение и контроль этих параметров является одной из основных технологических и методологических задач. Достоверность измерений влияет на адекватность описания процессов роста при МЛЭ. Сопоставление экспериментальных данных, полученных разными исследователями, осложнено как несовершенством методов измерения основных ростовых параметров, так и отсутствием общепринятого подхода к представлению результатов измерений. Второе относится в основном к определению плотности молекулярных потоков элементов пятой группы.

Проблема корректного измерения T_S и молекулярных потоков существует с момента появления метода МЛЭ. К сожалению, актуальность этой проблемы сохраняется до сих пор. Появление и совершенствование методик шло параллельно с развитием метода МЛЭ. Поэтому результаты экспериментов, полученные в разное время и в разных местах, часто сильно различаются между собой.

1.5.1. Методы измерения температуры подложки.

В первых экспериментах по МЛЭ GaAs [2, 20, 27, 28, 60, 110] T_S измерялась прямым методом с помощью термопары, закреплённой в отверстии, просверленном в подложке. Этот метод измерения T_S можно считать наиболее надёжным, поэтому результаты температурных измерений, полученные в этих работах, не вызывают особых сомнений. Появление установок МЛЭ, позволяющих менять подложки путём переноса их из камеры загрузки в камеру роста в условиях СВВ, сделало такой способ измерения T_S неприемлемым. В новых системах контроль температуры осуществлялся термопарой, расположенной между нагревателем манипулятора и обратной стороной держателя подложки [25, 29, 148]. Её показания связаны с температурой подложки через некоторую передаточную функцию. Разница между показаниями термопары и реальной T_S может составить 150°C и выше [149]. Попытки

создания конструкций, позволяющих обеспечить прямой контакт между спаем термопары и подложкой, закончились неудачей. Контакт получался ненадёжным, что приводило к отсутствию стабильности при измерении T_S . Кроме этого возникала большая вероятность поломки термопары при перегрузке подложек.

Одним из вариантов решения проблемы измерения T_S стало применение бесконтактных оптических методов. Так, серийно выпускаемые ИК пирометры IRCON серии V модель 10C02 имеют рабочий диапазон 0,91-0,97 мкм и позволяют измерять температуру GaAs, начиная с 400°C [150]. Ниже этой температуры T_S определяют по термопаре нагревателя подложки, используя аппроксимацию данных пирометра из высокотемпературной области [44]. Но точность измерения T_S ИК пирометрами зависит от точности определения излучательной способности объекта измерения на рабочей длине волны [141]. Поэтому для повышения надёжности пирометрических измерений проводят калибровку приборов по значениям температуры некоторых процессов. Такими процессами могут быть выбраны термическое испарение защитного окисла с подложек GaAs, начало неконгруэнтного испарения GaAs [151, 152, 153], момент образования эвтектик Al-Si (577°C) и Al-Ge (424°C) [11], точки плавления некоторых веществ (например, InSb $T_{пл}=525^\circ\text{C}$ [154]), сублимация слоя аморфного мышьяка с поверхности подложки ($250^\circ\pm 2^\circ\text{C}$) [155].

Чаще всего для калибровки T_S используется температура испарения защитного окисла с подложки GaAs. Процесс термической очистки поверхности GaAs является обязательным перед проведением процесса МЛЭ и контролируется методом ДБЭО. Это даёт возможность калибровать T_S для каждой подложки, не прибегая к дополнительным экспериментам. Простота и удобство этого метода заставляет исследователей смириться со значительным разбросом данных по температуре сгона окисла, описанных в литературе. Работ, специально посвящённых проблеме определения температуры сгона окисла с

подложек GaAs, немного. Результаты самого подробного исследования на эту тему описаны в [134]. Было показано, что температура сгона окисла зависит как от операций химической обработки подложки, так и от времени, прошедшего от момента химической подготовки до сгона окисла, и может меняться от 535°C до 640°C.

Еще одним способом калибровки T_S является измерение температуры перехода между ПС на GaAs(001) [22, 26, 129, 130, 132, 152, 153, 156,]. Данные по температурам переходов в отсутствие падающих потоков, полученные разными авторами [152, 157], сильно различаются друг от друга. При наблюдении переходов в потоке As возникает зависимость температуры перехода от потока As. Определение потока As является сложной, самостоятельной задачей. Поэтому такой способ калибровки T_S не получил широкого распространения.

Измерение температуры подложек GaAs, основанное на фундаментальных свойствах кристалла, таких как зависимость ширины запрещённой зоны и коэффициента преломления света от температуры, было использовано в [158]. Этот метод измерения T_S не имеет подгоночных параметров и не зависит от запыления иллюминаторов. К недостаткам этого метода следует отнести высокую стоимость аппаратуры (10-15 тысяч долларов США), большое время измерения, невозможность надёжного контроля при росте многослойных структур при быстрой смене композиций с разной шириной запрещённой зоны [150].

Сложность измерения T_S бесконтактными методами заставляет использовать в особых случаях специальные конструкции держателей подложки, обеспечивающие надёжный тепловой контакт между подложкой и термопарой. В [159] T_S измеряли термопарой, расположенной в молибденовом держателе подложки. Спай термопары находился на глубине 0,25 мм от поверхности, к которой на индий

приклеивался образец GaAs. В этом случае смена подложки в условиях СВВ становится невозможной.

1.5.2. Методы измерения плотности молекулярных потоков.

Сравнительный анализ экспериментальных данных, приводимых разными авторами, в значительной мере затруднён из-за отсутствия единого подхода к измерению и представлению результатов измерений молекулярных потоков. Проблема носит как терминологический, так методологический характер. Для описания условий роста во многих работах используется отношение молекулярных потоков элементов III и V групп. При этом применяются термины: “отношение потоков III/V”, “ J_{III}/J_V ”, “отношение давлений P_{III}/P_V ”, “отношение эквивалентных давлений в пучках” и др. Содержание, которое авторы вкладывают в эти термины, часто не разъясняется и может быть разным.

Данные о потоках часто представляются в виде результатов по измерению давления в потоках. Неопределенность в этом случае связана с использованием двух терминов “эквивалентное давление в пучке” и “давление в пучке”. В одних работах под “эквивалентным давлением в пучке” понимаются показания вакуумметра [52], а под “давлением в пучке” показания вакуумметра, деленные на коэффициент ионизационной чувствительности молекул [160]. В других – наоборот [123, 124]. В литературе нам не удалось найти определение термина “эквивалентное давление в пучке”, но в подавляющем большинстве работ (например, [53, 132, 151, 153, 161, 162]) и книге по МЛЭ [163] под ним понимают показания ионизационного вакуумметра при помещении его датчика в измеряемый поток.

В [80] отмечается, что показания ионизационного вакуумметра зависят от запылённости датчика, последовательности циклов запыления и могут быть воспроизведены с точностью $\pm 10\%$. Кроме этого, корректное определение потоков Ga, In и Al по измерению давления в пучке в установках МЛЭ может быть затруднено из-за высокого значения фонового давления As при недостаточной площади

криопанелей и/или разогретых молекулярных источниках. Поэтому до обнаружения ДБЭО-осцилляций потоки Ga, In и Al калибровались по измерению толщины эпитаксиальных пленок их бинарных или тройных соединений с As [23, 127].

Один из способов определения потока As_4 основан на выводах, вытекающих из модели роста GaAs Фоксона-Джойса [18]. В работах [59, 80, 81, 164, 165] поток As_4 определяется в предположении, что граница между ПС $(2 \times 4)As$ и $(4 \times 2)Ga$ при $T_S = 450-500^\circ C$ соответствует отношению потоков молекул $As_4:Ga$, равному 0,5:1.

Открытие эффекта ДБЭО-осцилляций при МЛЭ [34, 35] сделало процедуру калибровки потоков Ga, Al и In простой и надёжной. Погрешность определения величины потоков атомов элементов III группы этим методом составляет менее 1%.

Немного позднее в [79] наблюдались ДБЭО-осцилляции при росте GaAs, лимитированном потоком мышьяка (As-ДБЭО-осцилляции). В этом режиме роста частота осцилляций пропорциональна скорости поступления молекул мышьяка. Регистрация As-ДБЭО-осцилляций дает возможность определять количество As, встраивающегося в растущую плёнку. В работах [80, 81, 149] методом регистрации As-ДБЭО-осцилляций проведено исследование встраивания As при МЛЭ GaAs в зависимости от условий роста. В [80] подчеркивается, что этим методом можно определить только ту часть полного потока As, которая встроилась в плёнку. В [81] предлагается использовать для определения режимов роста не отношение поступающих к поверхности потоков Ga/As, а отношение скоростей встраивания Ga и As, определённых из Ga- и As-ДБЭО-осцилляций при температуре проведения эксперимента.

В работах [122, 127, 126] было предложено использовать ФД поверхности GaAs(001) для сопоставления результатов экспериментов, полученных в разных лабораториях. Для реализации этого метода необходимо, чтобы либо T_S , либо давление мышьяка были измерены точно. В работе [166] калибровка ионизационного манометрического

преобразователя ПМИ-27 была проведена с помощью ФД GaAs(001), при этом учитывалось, что в зону ионизации преобразователя попадают не только прямые, но и рассеянные молекулярные потоки. Методика калибровка ПМИ-27 с использованием ФД имеет недостаток, который связан с тем, что существует некоторый произвол в выборе состояния поверхности, соответствующего моменту перехода одной структуры в другую. Поэтому, точность этого метода в значительной мере определяется опытностью человека, который проводит калибровку. В работе [167] калибровка ПМИ-27 по потокам As_2 и As_4 была проведена с помощью кварцевого измерителя толщины. Этот метод калибровки надёжный и достаточно точный, но требует наличия специального оборудования.

1.6. Выводы к главе 1.

Из анализа литературных источников следует, что:

1. При получении методом МЛЭ слоёв твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ необходимо использовать потоки молекул P_2 и As_2 .

2. Для получения потока молекул P_2 используют два типа твердотельных молекулярных источников: трёхзонные вентильные источники с красным фосфором и источники открытого типа на основе термического разложения GaP или InP. Трёхзонные молекулярные источники вентильного типа позволяют оперативно управлять молекулярным потоком. Но такие источники очень дороги, сложны в эксплуатации и обслуживании. Эти недостатки обусловлены использованием в качестве шихтового материала красного фосфора. ИИ открытого типа на основе термического разложения GaP или InP обладают высокой стабильностью, надёжны, просты в эксплуатации и обслуживании. Достоинства источников этого типа обусловлены использованием в качестве шихтового материала фосфидов галлия и индия. Молекулярные источники открытого типа не позволяют оперативно управлять молекулярным потоком.

3. В литературе, посвящённой проблемам получения твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ методом МЛЭ, отсутствует единый подход как к измерению величины молекулярных потоков элементов V группы, так и к представлению результатов этих измерений. Во многих случаях не представляется возможным привести в соответствие друг с другом результаты измерений температуры подложки, приведённые в работах разных авторов. По этим причинам составить непротиворечивую картину влияния условий роста на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, основываясь только на литературных источниках, не представляется возможным.

4. Существуют противоречивые данные о характере влияния температуры подложки на состав твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} . В работах [68, 69] показано, что с ростом температуры подложки доля фосфора в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x} падает. По данным других работ температура подложки либо не влияет на состав твёрдого раствора [2], либо доля фосфора растёт с ростом T_S [71, 75, 89].

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать, изготовить и испытать источник фосфора вентильного типа на основе термического разложения GaP или InP.
2. Отработать методику определения плотности молекулярных потоков элементов V группы по ионному току ионизационного манометрического преобразователя типа Bayard-Alpert.
3. Провести экспериментальное исследование влияния температуры подложки, плотности потоков молекул As_2 , P_2 и атомов элементов III группы на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$.
4. Разработать базовую технологию выращивания методом МЛЭ гетероструктур, содержащих слои твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с любой заданной долей фосфора.

ГЛАВА 2

КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРОВ РОСТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
РОСТОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ МЛЭ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

В данной главе приведено описание установки МЛЭ, на которой была выполнена экспериментальная часть диссертационной работы. Рассмотрены способы получения потока молекул P_2 в установках МЛЭ. Приведены результаты испытания вентильного источника фосфора на основе термического разложения InP . Кратко описана предэпитаксиальная подготовка подложек и метод контроля состояния поверхности средствами ДБЭО. Описан способ определения температуры подложки. Дан анализ методики измерения плотности молекулярных потоков с использованием ионизационных манометрических преобразователей типа Bayard-Alpert.

2.1. Установка МЛЭ

Экспериментальная часть диссертационной работы была выполнена на установке МЛЭ соединений $A^{III}B^V$, созданной на базе модернизированной камеры роста (КР) исследовательско-технологического комплекса УЭ.ПМА-12,5-001 “Штат” [168]. Установка состоит из: камеры роста (КР); загрузочно-шлюзового устройства (ЗШУ); средств получения и поддержания вакуума; аппаратуры контроля и измерения параметров роста; системы управления технологическим процессом; оборудования для исследования процессов, протекающих на поверхности подложки. Схема установки приведена на рис. 1. В верхней части корпуса КР (поз. 1) размещены средства откачки, а в нижней - зона роста (поз. 3). Система откачки состоит из четырех магниторазрядных насосов НМДИ-0,25 (поз. 4) и титанового сублимационного насоса (поз. 5). В обезгаженной КР средства откачки обеспечивают вакуум лучше, чем 1×10^{-8} Па. Контроль вакуума осуществляется вакуумметром ВМБ-1/8 (поз. 6) с нижним пределом измерения 1×10^{-8} Па.

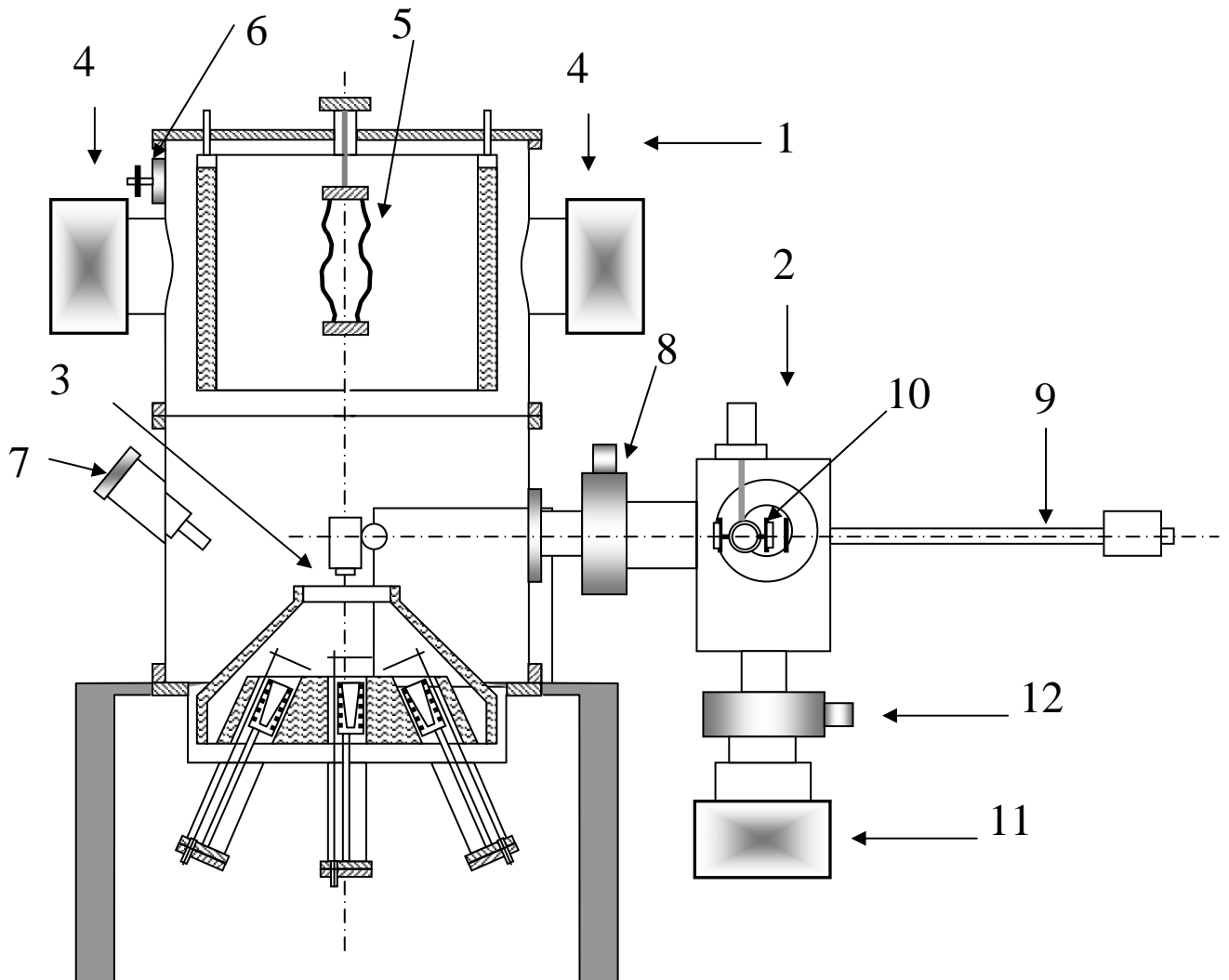


Рис. 1. Схема модернизированной установки МЛЭ "Штат". 1 - камера роста, 2 - загрузочно-шлюзовое устройство, 3 - зона роста, 4 - магнетронные насосы основной камеры, 5 - титановый сублимационный насос, 6 - датчик магнетронного вакуумметра, 7 - датчик квадрупольного масс-спектрометра, 8 - шиберный затвор, 9 - магнитный манипулятор, 10 - кассета с подложками, 11 - магнетронный насос ЗШУ, 12 - шиберный затвор.

На рис. 2 схематически изображена зона роста, которая включает в себя блок молекулярных источников (МИ) (поз. 1) и ростовой манипулятор с нагревателем подложек (НП) (поз. 2). При росте подложка занимает горизонтальное положение. Блок МИ расположен вертикально и имеет девять шахт для размещения МИ (поз. 3). МИ окружены общей криопанелью (поз. 4), охлаждаемой жидким азотом. Дополнительная криопанель (поз. 5) экранирует блок МИ и подложку от внешних стенок КР. С поверхности подложки видны только холодные стенки криопанелей и апертуры МИ. Для получения молекулярных потоков элементов III группы и легирующих примесей (Si и Be) используются тигельные МИ, разработанные в ИФП СО РАН для установок МЛЭ "Катунь-С". Получение потока молекул мышьяка и управление им осуществляется с помощью двухзонного МИ источника вентильного типа [169]. Молекулярный поток фосфора получается путем термической диссоциации InP (см. п.2.2).

Ростовой манипулятор имеет пять степеней свободы и рассчитан на закрепление одного носителя с подложкой диаметром до 42 мм. Максимальная температура нагрева подложки $T_s=850^\circ\text{C}$. Существует возможность вращения носителя с частотой 1 с^{-1} . Контроль T_s осуществляется по показаниям управляющей вольфрам – рениевой термопары, закрепленной на нагревательном элементе НП.

Для контроля условий роста и исследования процессов, протекающих на поверхности подложки при МЛЭ, зона роста оснащена комплектом аналитического оборудования, который включает датчик квадрупольного масс-спектрометра (КФМ) (поз. 7 рис. 1), и систему ДБЭО. Для измерения плотности молекулярных потоков используются ионизационный вакуумметр ВИ-14 с ионизационным манометрическим преобразователем ПМИ-27 и кварцевый измеритель толщины (КИТ). Датчик ПМИ-27 (поз. 9 рис. 2) и датчик КИТ (поз. 10) могут быть помещены в молекулярные потоки на позицию подложки.

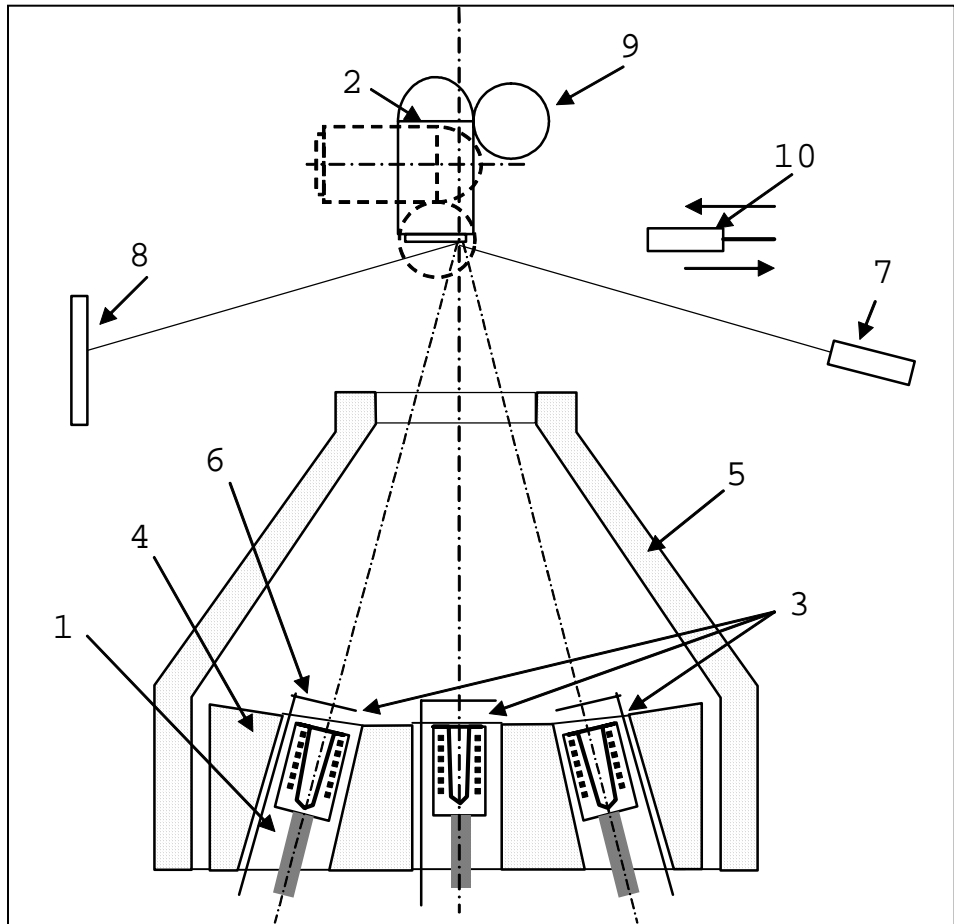


Рис. 2. Схема зоны роста установки МЛЭ "Штат". 1 – блок МИ; 2 – пятиступенной манипулятор; 3 – молекулярные источники; 4 – криопанель блока МИ; 5 – общая криопанель; 6 – заслонка МИ; 7 – электронная пушка ДБЭО; 8 – люминесцентный экран; 9 – датчик ионизационного вакуумметра; 10 – датчик КИТ.

ЗШУ служит для быстрой замены подложек в КР без нарушения условий СВВ. КР соединена с ЗШУ шиберным затвором (поз. 8 рис. 1). Замена и транспортировка носителя с подложкой из ЗШУ в КР выполняется с помощью магнитного манипулятора (поз. 9 рис. 1). В ЗШУ находится кассета (поз. 10) с шестью позициями для закрепления носителей. ЗШУ оборудовано азотной криопанелью и магниторазрядным насосом (поз. 11 рис. 1), который на время загрузки подложек с атмосферы отсекается шиберным затвором (поз. 12 рис. 1). Эти средства откачки позволяют получать вакуум в ЗШУ перед перегрузкой подложки не хуже 1×10^{-5} Па.

Контроль и управление процессом эпитаксии осуществляется автоматической системой управления технологическим процессом (АСУ ТП). Система разработана и изготовлена в НИИ ВЭМ (г. Ижевск). В состав АСУ ТП входят электронные блоки управления нагревом МИ и подложки, положением заслонок МИ, титановым сублиматором и отжигом вакуумных камер при обезгаживании. Блоки через интерфейсные адаптеры соединены с управляющим персональным компьютером. АСУ ТП позволяет по заданной программе изменять температуру семи МИ и НП с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$, открывать и закрывать заслонки МИ в требуемые моменты времени.

2.2. Получение потока молекул P_2 в установках МЛЭ.

В настоящее время в установках МЛЭ используют два принципиально разных типа твердотельных МИ для получения потока молекул P_2 (см. введение и главу 1 п. 1.4.2.):

1) трёхзонные вентильные МИ с красным фосфором [15,16];

2) МИ открытого типа на основе термического разложения GaP [5,7] и двухзонные МИ открытого типа на основе термического разложения InP [9,17].

Трёхзонные МИ вентильного типа обеспечивают оперативное управление потоком молекул P_2 , что позволяет выращивать сложные структуры, содержащие слои соединений $A^{III}B^V$ с заданным составом в

подрешётке V группы. Кроме того, такие МИ имеют большую ёмкость. Но трёхзонные МИ вентильного типа дороги, сложны в эксплуатации и обслуживании. Эти недостатки обусловлены тем, что в качестве шихтового материала используется красный фосфор (см. главу 1 п. 1.4.2.). Следует отметить, что красный фосфор легко загрязняется на атмосфере, а его поверхность сложно очистить химическим способом в лабораторных условиях. Это предъявляет повышенные требования к хранению шихтового материала и процессу его загрузки в источник.

МИ открытого типа на основе термического разложения GaP или InP имеют простую конструкцию, обладают высокой стабильностью, легки в эксплуатации и обслуживании. При термической диссоциации GaP в паровой фазе присутствуют в основном молекулы P₂ [5,7]. Используемые для отделения паразитного потока атомов галлия специальные экраны не оказывают существенного влияния на долю димеров в потоке [7]. Такие МИ широко применяют для выращивания относительно простых структур [6]. В случае термической диссоциации InP в паровой фазе присутствует значительное количество молекул P₄ [8, 9]. Поэтому, для увеличения доли димеров в потоке МИ необходимо оснащать зоной крекинга [9,17]. Положительные свойства МИ открытого типа на основе термического разложения GaP или InP обусловлены свойствами загружаемых шихтовых материалов. Во-первых, фосфиды галлия и индия позволяют легко получать стабильные молекулярные потоки фосфора. Во-вторых, эти материалы обладают высокой стойкостью к воздействию атмосферы, а их поверхность может быть очищена химическим путем без использования сложного оборудования, что существенно снижает требования к хранению и транспортировке этих материалов. К сожалению, МИ открытого типа на основе разложения фосфидов не позволяют быстро и эффективно управлять молекулярным потоком.

Анализ эксплуатационных и экономических характеристик существующих типов твердотельных МИ фосфора привёл к выводу о

целесообразности создания МИ, в котором сочетались бы достоинства вентильной схемы управления молекулярным потоком и преимущества, обусловленные использованием в качестве шихтового материала GaP или InP. В ходе выполнения диссертационной работы был разработан, изготовлен и испытан ряд МИ фосфора на основе термического разложения фосфида индия [9,17]. Полученный опыт позволил создать МИ фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP.

2.2.1. МИ фосфора открытого типа на основе термического разложения InP.

Нами было изготовлено и испытано два варианта МИ открытого типа на основе термического разложения InP. Выбор InP в качестве шихтового материала обусловлен следующими причинами.

1. В случае использования GaP рабочая температура МИ должна быть высокой (980-1035°C) [5,7]. Это обстоятельство предъявляет жёсткие требования к конструкционным материалам и увеличивает тепловую нагрузку на криопанели зоны роста. InP позволяет получить требуемое давления паров фосфора при более низкой температуре (500-700°C).

2. После полного разложения фосфида в тигле МИ остается металл. В отличие от галлия индий при кристаллизации не увеличивается в объёме. Поэтому устраняется риск разрушения тигля при остывании источника до температуры кристаллизации металла. Кроме того, облегчается процедура удаления оставшегося металла из тигля.

3. С учётом перспективы создания МИ фосфора вентильного типа во внимание было принято, что в зазоре вентильной пары могут образовываться молекулы P₄. Поэтому, преимущества использования GaP практически полностью теряют силу. В этом случае МИ необходимо оснащать зоной крекинга вне зависимости от используемого шихтового материала.

Опыт конструирования и эксплуатации МИ элементов пятой группы на основе разложения соединений A^{III}B^V у нас отсутствовал, поэтому

первый источник был собран по схеме, предложенной в [6]. Схематическое изображение источника представлено на рис. 3.

Источники подобного типа принято называть твердотельными. Но как было показано в нашей работе [9], в реальной ситуации основная часть фосфора испаряется с поверхности жидкой фазы (ЖФ) – насыщенного раствора фосфора в металле. В процессе работы источника ЖФ находится в постоянном контакте с твёрдой фазой (ТФ) - фосфидом. На начальном этапе ЖФ существует в виде капель на поверхности кристалла, а затем накапливается в нижней части тигля под слоем гранул фосфида. Такое распределение ЖФ обеспечивает высокую стабильность давления в зоне разложения, вплоть до полного исчезновения ТФ [9]. В газовую фазу (ГФ) переходит и некоторое количество атомов металла. Чем меньше их содержится в рабочем молекулярном потоке, тем лучше. Для удаления атомов III группы из ГФ в верхней части тигля МИ находится область разделения материалов (см. рис. 3). Она представляет собой набор диафрагм из пиролитического нитрида бора. Попадая между диафрагмами, атомы металла конденсируются на относительно холодных поверхностях диафрагм и вступают во взаимодействие с парами фосфора с образованием фосфида. Как следует из сказанного выше, определяющими характеристиками МИ на основе разложения фосфидов являются доли молекул P_2 и атомов III группы в потоке.

Эффективность области разделения материалов в источнике была оценена по результатам исследования состава плёнок GaP, выращенных на подложках GaAs. Плёнки выращивались со скоростью 1 мкм/час при $P_p=3 \times 10^{-6}$ Торр и $T_s=480$ °С. Источники мышьяка и индия были выключены и находились при температуре 20 °С. Отношение

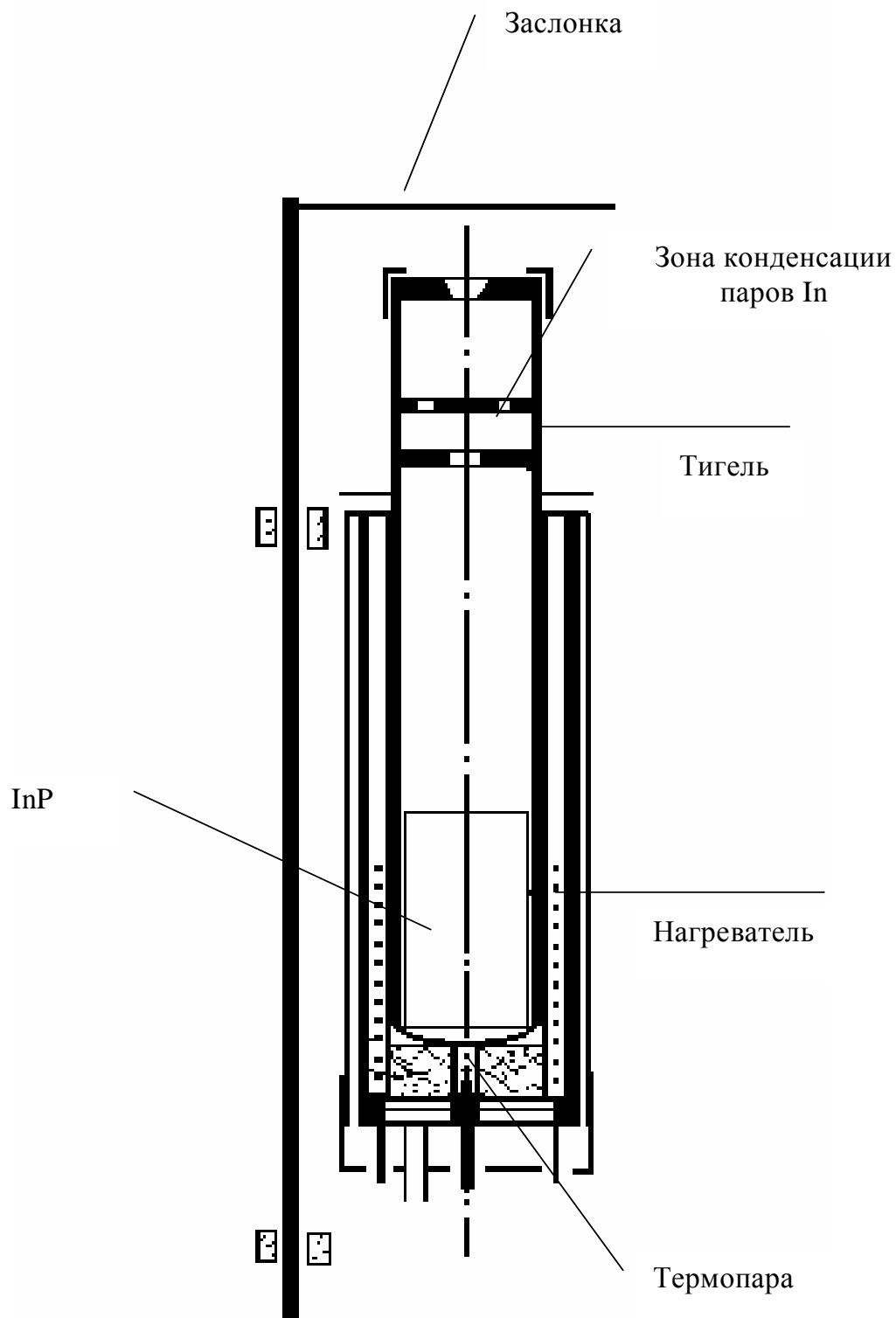


Рис. 3. Схема тигельного МИ фосфора открытого типа на основе термического разложения InP без зоны крекинга.

интенсивностей сигналов $(^{115}\text{In}^+ + ^{113}\text{In}^+)/(^{69}\text{Ga}^+ + ^{71}\text{Ga}^+)$ при исследовании состава полученных слоёв методом ВИМС составило 1×10^{-3} , что сопоставимо с данными, опубликованными в [6].

Расчёты трехфазной системы пар – жидкость – кристалл InP показали, что отношение доли молекул P_2 к доле молекул P_4 при температуре 700°C не превышает 5 раз [9]. Такая температура источника обеспечивает поток фосфора для роста фосфорсодержащих соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ со скоростью ~ 1 МС/с [9]. Следовательно, доля молекул P_2 в рабочем потоке не может быть высокой. Испытания источника без зоны крекинга подтвердили справедливость этого вывода. Поэтому был разработан МИ фосфора с зоной крекинга. На рис. 4 представлена схема такого МИ. Использование зоны крекинга позволило повысить отношение P_2 к P_4 [9]. Масс-спектрометрические измерения показали, что отношение P_2 к P_4 в случае МИ с зоной крекинга составляет ~ 23 . В процессе испытаний МИ с зоной крекинга продемонстрировал высокую стабильность молекулярного потока почти до полного разложения фосфида индия [9]. Расход InP при выращивании $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ на GaAs(001) в среднем составил 1,2 грамма на микрон тройного раствора. Источник был оснащен заслонкой, позволяющей перекрывать прямой молекулярный поток. Для проверки эффективности работы заслонки были выращены плёнки $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ с открытой и закрытой заслонкой фосфора (при прочих равных условиях). Во время роста криопанели были залиты жидким азотом. Анализ состава плёнки твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ в подрешётке пятой группы, проведённый методом рентгеноструктурного анализа, показал, что при открытой заслонке доля фосфора составила 0,25, а при закрытой $\sim 0,1$.

Разработанный источник фосфора с зоной крекинга позволяет выращивать относительно сложные гетероструктуры. Однако существуют задачи, для решения которых такой МИ не подходит. Например, для выращивания структур с чередующимися слоями с фосфором и без фосфора (см. главу 4). Поэтому с целью расширения

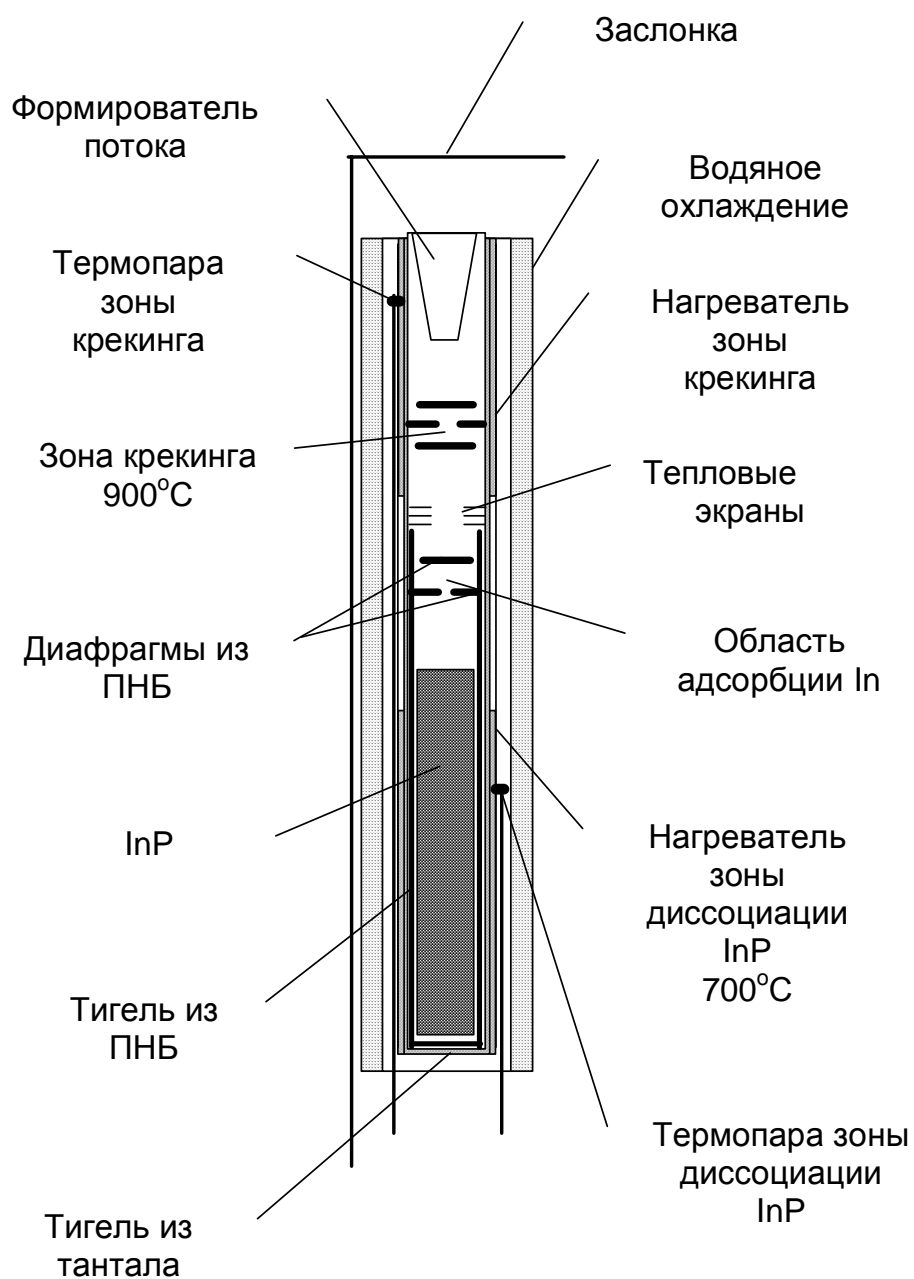


Рис.4. Схема молекулярного источника фосфора открытого типа на основе термической диссоциации InP с зоной крекинга.

исследовательских и технологических возможностей установки МЛЭ нами был создан МИ фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP .

2.2.2. Конструкция, принцип работы и результаты испытания источника фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP .

На рис. 5 представлена схема МИ фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP . Функционально МИ состоит из зоны разложения InP , вентиля и его привода, зоны крекинга и системы водяного охлаждения. Конструктивно зона разложения представляет собой резервуар (поз. 4), в который вставляется тигель (поз. 2) с InP (поз. 1). Тигель изготовлен из ПНБ и рассчитан на загрузку 60 гр InP . Зона разложения герметично соединена с входом вентиля трубкой. Нагреватель зоны разложения (поз. 3) изготовлен из танталовой проволоки и изолирован от экранов (поз. 5) и корпуса керамикой из окиси бериллия. Вентиль представляет собой пару отверстие-конус (поз. 9-10). Сопрягаемые поверхности пары прошли специальную обработку, предотвращающую коррозию металла и залипание конуса в закрытом положении. Между штоком конуса (поз. 16) и корпусом вентиля (поз. 12) имеется уплотнение (поз. 13), позволяющее предотвратить попадание молекул P_4 из пазухи вентиля 11 во внешний вакуумный объем источника. На корпусе вентиля и штоке конуса расположены нагреватели (поз. 14 и поз. 15). Они предназначены для компенсации разности температур корпуса вентиля и штока при изменении температурных режимов МИ. Это снижает механическую нагрузку на вентильную пару. Перемещение штока конуса производится посредством прецизионной винтовой пары, а его позиционирование осуществляется вручную по шкале, нанесенной на маховик (поз. 18).

Зона крекинга представляет собой трубку из тантала с расположенными внутри перегородками (на схеме не показаны). Зона крекинга оснащена формирователем потока (поз. 7). Нагреватель зоны

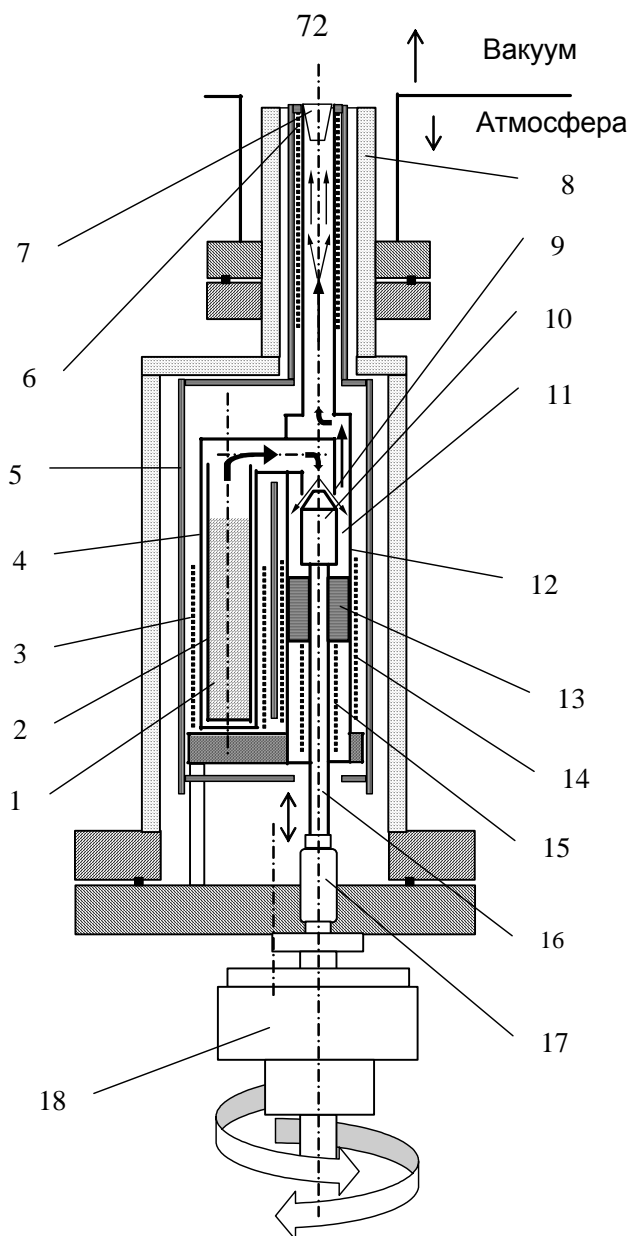


Рис.5. Схема вентильного МИ фосфора на основе термического разложения InP с зоной крекинга.

- 1) гранулы InP ; 2) тигель из ПНБ; 3) нагреватель зоны разложения InP ; 4) корпус зоны разложения InP ; 5) тепловые экраны; 6) нагреватель зоны крекинга; 7) формирователь молекулярного потока; 8) рубашка водяного охлаждения; 9) отверстие вентильной пары; 10) конус вентильной пары; 11) пазуха вентиля; 12) корпус вентиля; 13) уплотнение; 14) нагреватель корпуса вентиля; 15) нагреватель штока; 16) шток; 17) сильфон; 18) механизм перемещения штока.

крекинга (поз. 6) представляет собой бифилярную спираль, собранную на изоляторах из пиролитического нитрида бора. Зона разложения и вентиль окружены тепловыми экранами (поз. 5). МИ источник помещен в рубашку с водяным охлаждением (поз. 8).

Пары индия, образующиеся при разложении InP , конденсируются на относительно холодных поверхностях в верхней части зоны разложения и вступают во взаимодействие с парами фосфора с образованием фосфида. Благодаря низкому парциальному давлению паров индия перенос InP в холодную область пренебрежимо мал. Из зоны разложения, через зазор в вентильной паре смесь молекул P_4 и P_2 попадает в зону крекинга, где происходит каталитическое разложение тетрамеров на димеры. Водяное охлаждение обеспечивает высокую стабильность температурных режимов МИ. Температура зоны крекинга составляет 950°C , а зоны разложения порядка 550°C . Следует отметить, что особенности конструкции тигельного МИ с зоной крекинга, описанного нами в [9], не позволили провести точные измерения температуры зоны разложения InP . В настоящей конструкции термopара имеет надежный тепловой контакт со стенкой корпуса зоны разложения InP , что существенно повышает достоверность измерений.

При холодном источнике фосфора фоновое давление в зоне роста составляет 1×10^{-9} Торр. Разогрев МИ до рабочих температур при закрытом вентиле приводит к возрастанию фонового давления до $2,5 \times 10^{-9}$ Торр. Как следует из диаграммы, представленной на рис. 6, открытие вентиля источника на 1 оборот приводит к скачкообразному возрастанию P_{P_2} почти до 1×10^{-6} Торр. Закрытие вентиля сопровождается резким падением P_{P_2} до 6×10^{-8} Торр за 0,5 с. Для снижения давления до исходного значения требуется около 110 с. Динамика изменения остаточного потока фосфора определяется эффективностью средств откачки и конструктивными особенностями зоны роста. Следует отметить, что для получения качественных структур, в которых чередуются слои с разным составом в подрешётке V группы, достаточно,

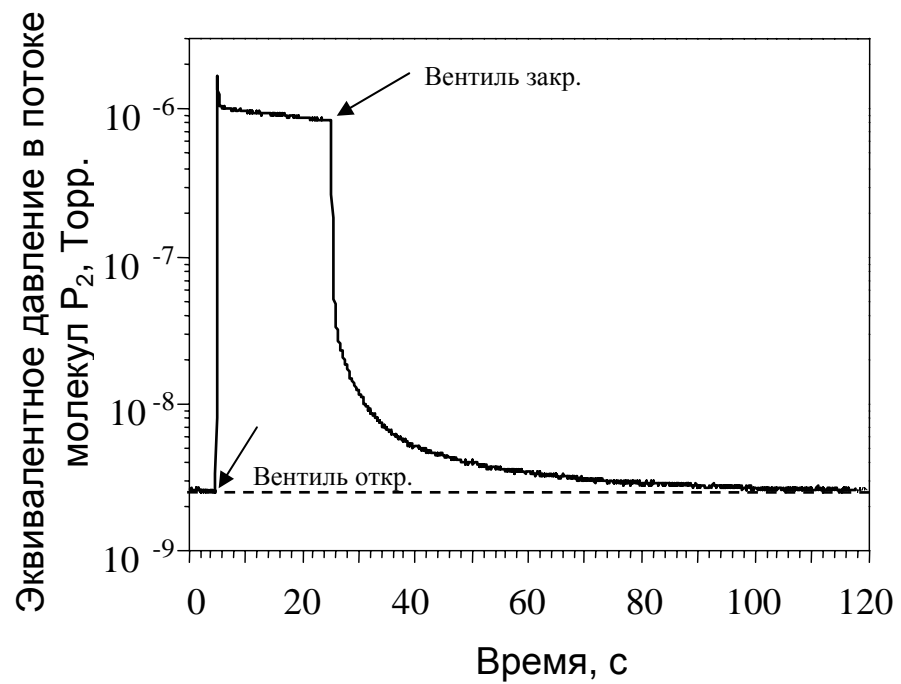


Рис. 6. Диаграмма изменения эквивалентного давления в потоке молекул P_2 в плоскости подложки при быстром открытии и быстром закрытии вентиля МИ фосфора

чтобы имелась возможность десятикратного понижения потока фосфора относительно рабочего значения. Типичное рабочее значение $P_{P_2}=3,5 \times 10^{-6}$ Торр. На рис. 7 приведены кривые изменения потока фосфора в импульсном режиме работы источника. Видно, что МИ позволяет эффективно управлять потоком фосфора в диапазоне давлений в потоке от $1,1 \times 10^{-6}$ до $1,0 \times 10^{-8}$ Торр при длительности импульса 5 с и частоте следования импульсов 10 с. Полученная динамика управления потоком фосфора позволяет воспроизводимо выращивать структуры с любым чередованием слоёв твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, отличающихся толщиной и составом в подрешётке пятой группы (см. главу 4).

2.3. Предэпитаксиальная подготовка поверхностей GaAs(001) и InP(001).

Проведение эпитаксии на загрязнённой поверхности приводит к образованию дефектов роста. Поэтому получение атомарно-чистой поверхности является ключевым требованием метода МЛЭ. Основным способом получения атомарно-чистой поверхности является сублимация плёнки пассивирующего окисла в условиях СВВ. Защитные окисные слои формируются при финишной химической обработке подложек. Пассивация поверхности препятствует дальнейшему окислению кристалла, а адсорбировавшиеся на окисной плёнке атмосферные газы легко удаляются в процессе прогрева подложки. Качество поверхности после удаления окисла зависит от его толщины, способа получения, а также от времени и условий хранения подготовленных подложек. Исходное состояние поверхности определяет характер роста эпитаксиальных слоёв на начальных этапах, и в итоге свойства границы раздела плёнка-подложка. Толщину и качество защитного окисла можно оценить по картине ДБЭО. Если толщина и состав плёнки пассивирующего окисла оптимальные (с точки зрения защиты поверхности от дальнейшего окисления и качества поверхности после удаления окисла в условиях СВВ), то на картине

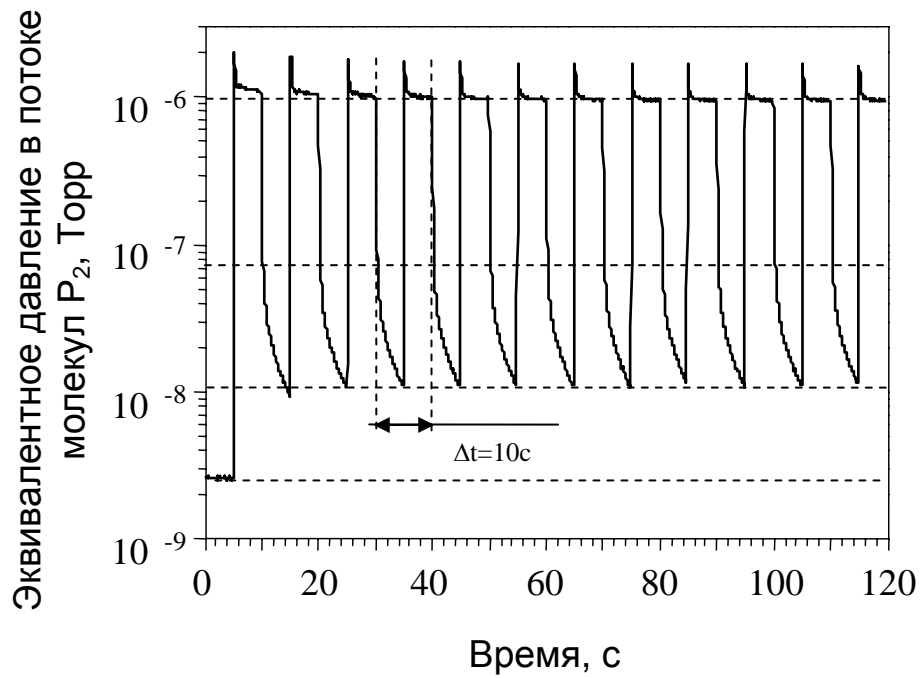


Рис. 7. Диаграмма изменения эквивалентного давления в потоке молекул P_2 в плоскости подложки при импульсном режиме управления потоком.

ДБЭО наблюдаются особенности, присущие атомарно-гладкой поверхности: тяжи основных рефлексов, зеркальный пучок и Кикучи-линии. При этом отмечаются несколько увеличенная интенсивность диффузного фона и отсутствие сверхструктурных рефлексов. С увеличением толщины окисла интенсивность диффузного фона растёт. Картина ДБЭО от поверхности с толстым окислом представляет собой сплошной диффузный фон.

Сублимация в потоке As тонких окисных плёнок GaAs(001) проходит при температуре 540-560°C, а толстых при T_s , равной 600-620°C [134]. Это объясняется разницей в составе окислов, образующих эти слои. Таким образом, температура сгона окисла в зависимости от условий хим. подготовки может меняться от 540°C до 620°C. После сублимации толстого окисного слоя получается огрублённая поверхность GaAs. На картине ДБЭО наблюдаются утолщения на основных тяжах, сверхструктура либо отсутствует совсем, либо очень слабая. Это говорит о разупорядочении поверхностного слоя и наличии на нем трехмерных образований. Начальный этап эпитаксиального роста на такой поверхности проходит через непродолжительную стадию фасетирования, которая на картине ДБЭО выражается в появлении усов на основных рефлексах. Сгон тонкой плёнки окисла дает более совершенную поверхность. Рост начинается с появления сверхструктурных рефлексов и часто сопровождается осцилляциями интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭО.

Известно, что в среде инертных газов плёнки пассивирующих окислов сохраняют свои защитные свойства в течение длительного времени. Это позволило многим фирмам разработать и наладить производство так называемых "epi-ready" подложек. Подложки такого класса не требуют предварительной обработки перед загрузкой в установку МЛЭ. Они упаковываются в особо чистых условиях и хранятся

в таре, заполненной инертными газами. Подложки класса “epi-ready” довольно дороги.

В данной диссертационной работе использовались подложки GaAs(001) и InP(001), прошедшие финишную химическую обработку в нашей лаборатории. Тонкие защитные слои окислов на GaAs формировались по методике, разработанной и описанной в [170]. Нами было обнаружено, что, если в условиях СВВ тонкий окисный слой, сформированный на GaAs, подвергается воздействию паров фосфора, то происходит его модификация. На дифракционной картине от такой поверхности присутствует только диффузный фон, а температура удаления окисного слоя возрастает до 610-640°C. После сублимации окисного слоя поверхность получается относительно грубой. Дифракционная картина похожа на картину после удаления старого и толстого окисного слоя. Время зарастивания до получения атомарно-гладкой поверхности существенно возрастает, а само зарастивание проходит через стадию сильно выраженного фасетирования. В силу плохой адсорбционной способности молекул фосфора в КР и ШЗУ всегда присутствуют пары фосфора. Поэтому, приходится принимать специальные меры, чтобы воспользоваться преимуществами тонких защитных слоёв окисла.

Технология подготовки подложек InP отличается от технологии подготовки GaAs только составом травителя. Пассивирующий окисный слой на поверхности InP более тонкий, обладает большей стабильностью и дольше сохраняет свои защитные свойства по сравнению с GaAs. Защитный окисел с InP лучше удалять путем отжига в потоке мышьяка [171]. Удаление окисного слоя в потоке фосфора сопряжено с определенными трудностями. Эти трудности обусловлены тем, что при температуре сублимации окисного слоя происходит неконгруэнтное испарение фосфора с поверхности InP. Это ведёт к появлению жидкой фазы, которая представляет собой раствор фосфора в In. ЖФ способствует быстрой эрозии поверхности за счёт

эффективного переноса фосфора из ТФ через ЖФ в вакуум. Для предотвращения появления ЖФ необходимо подавать очень интенсивный поток фосфора, что существенно снижает ресурс МИ. В потоке мышьяка температура удаления окисного слоя ниже, и составляет 510-520°C. После ухода окисла появляется ПС (2x4), а при дальнейшем нагреве - ПС (4x2). Это свидетельствует о том, что в потоке мышьяка формируется In-стабилизированная поверхность. После появления ПС (4x2), подложка охлаждалась до 400°C. Поток мышьяка перекрывался, подавался поток фосфора и начинался рост буферного слоя InP.

2.4. Получение информации о структуре поверхности и ростовых процессах методом ДБЭО.

Метод ДБЭО широко используется в технике МЛЭ как средство анализа состояния поверхности. Электронный пучок, падая на исследуемый образец под скользящим углом от 0 до 5°, взаимодействует только с верхними слоями кристалла. Поэтому дифракционная картина несет в себе информацию о структуре поверхности. Регистрация изменения особенностей картины ДБЭО в зависимости от условий роста и времени позволяет проводить *in situ* исследования процессов, протекающих на поверхности. Изложение физических основ дифракции электронов и метода ДБЭО приводится в ряде монографий, например, в [172, 173, 174].

В настоящей диссертационной работе методом ДБЭО были получены данные для построения фазовых диаграмм поверхностей AlAs(001), GaAs(001), GaP(001), InAs(001), InP(001). Для регистрации изменений интенсивности особенностей картины ДБЭО была использована ранее разработанная в ИФП СО РАН измерительная система, подробно описанная в работах [134, 175]. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью пакета программ "Microcal Origin 6.0" [176].

2.5. Измерение температуры подложки.

В данной диссертационной работе контроль T_S осуществлялся по показаниям управляющей термопары нагревателя подложки. Калибровка управляющей термопары проводилась для каждого образца по температурам переходов поверхностных структур на поверхности GaAs(001) в отсутствии потока мышьяка [177]. В [177] было найдено, что в серии измерений, состоящей из 20 циклов, температуры переходов между ПС совпадали с точностью $\pm 2^\circ$. При калибровке учитывалось, что температура переходов зависит от скорости нагрева подложки [178]. Поэтому скоростной режим нагрева образцов в процессе калибровки термопары был идентичен [177]. Размеры и способ крепления всех образцов были единообразны. Для калибровки термопары также использовалась температура десорбции слоя аморфного мышьяка с поверхности подложки, равная $250^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ [155]. В условиях МЛЭ получить плёнку аморфного мышьяка достаточно легко. Наблюдение за напылением и испарением слоя мышьяка осуществляется по картине ДБЭО. Важно отметить, что температура сублимации мышьяка с поверхности подложки не зависит от скорости нагрева. Калибровка управляющей термопары проводилась при дежурных режимах МИ и полностью залитых жидким азотом криопанелях. Фоновое давление элементов пятой группы было пренебрежимо мало и практически не возрастало даже при высокой температуре нагревателя подложки.

2.6. Определение плотности молекулярных потоков элементов V группы с использованием ионизационного манометрического преобразователя ПМИ-27.

Для контроля потоков при МЛЭ соединений $A^{III}B^V$ широко используют ионизационные манометрические преобразователи типа Bayard-Alpert [179, 180]. Различные аспекты использования ИМП В-А в вакуумных системах подробно рассмотрены в [179, 181]. В работах [166, 167]

обсуждена практическая сторона использования преобразователя ПМИ-27 (вариант ИМП В-А) при МЛЭ в установках "Штат" и "Катунь". Принцип действия ИМП В-А основан на ионизации молекул вещества X потоком электронов. Величина ионного тока преобразователя (I_x), прямо пропорциональна плотности потока молекул вещества X (J_x). Для контроля J_x часто используют значение I_x , или производную от него величину - эквивалентное давление в потоке (P_x), которая имеет размерность давления (см. главу 1 п. 1.5.2.).

Чтобы использовать ИМП В-А для определения значения J_x , необходимо провести его калибровку. В случае элементов III группы зависимость между J_{III} и I_{III} легко определяется экспериментально, так как плотность молекулярного потока металлов можно рассчитать по периоду ДБЭО-осцилляций при росте соответствующего соединения $A^{III}B^V$. Провести же калибровку преобразователя в случае молекулярных потоков элементов V группы довольно сложно.

При оценках J_V , часто пользуются соотношением [182]:

$$\frac{J_V}{J_{III}} = \frac{I_V}{I_{III}} \times \frac{\eta_{III}}{\eta_V} \times \left(\frac{M_{III}}{M_V} \times \frac{T_V}{T_{III}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

где η_V , η_{III} - коэффициенты относительной чувствительности преобразователя к молекулам V и атомам III группы; M_V , M_{III} - масса молекулы V группы и атома III группы в условных атомных единицах; T_V, T_{III} - температура МИ элемента V и III группы в К. Обычно η_x рассчитывается по эмпирической формуле [183]:

$$\eta_x = \frac{0,6 \times Z_x}{14} + 0,4, \quad (3)$$

где Z_x - суммарный заряд ядер атомов, образующих молекулу вещества X. Но еще в 1931 году Neil B. Reynolds в [179] показал, что между ионизационной чувствительностью ИМП к молекулам и Z_x нет линейной зависимости. Точность расчётов по формуле (3) можно признать удовлетворительной только для ограниченного числа одноатомных молекул, так как она не учитывает ионизацию высших порядков и

диссоциативную ионизацию многоатомных молекул. Коэффициент η_X можно представить как отношение σ_X к σ_{N_2} , где σ_X это полное сечение ионизации молекул вещества X , а σ_{N_2} - полное сечение ионизации молекулы N_2 . На рис. 8 представлена зависимость η_X от заряда ядра для атомов B, Al, Ga, In, Tl, P, As, Sb, Bi, Mg, Si, S, Fe, Cu, Ge, Se, Ag, Sn, Te, Pb, Bi. Значения σ_X атомов взяты из [184], а σ_{N_2} - из [185]. Видно, что формула (3) отражает только общую тенденцию увеличения чувствительности ИМП В-А с увеличением заряда ядра атома. В представленной диссертации использованы полные сечения ионизации атомов, взятые из [184], а оценка полных сечений ионизации молекул As_2 и P_2 проведена по данным [184] с использованием эмпирического выражения из [186] (см. таблицу 1).

Выражение (2) может быть получено исходя из основных принципов работы ИМП В-А в предположении, что средняя скорость молекул элементов V и атомов III групп, вылетающих из молекулярных источников, хорошо описывается в приближении идеального газа, находящегося при температуре T_V и T_{III} , соответственно. Ионный ток ИМП В-А I_X прямо пропорционален средней мгновенной концентрации (n_X) молекул вещества X в зоне ионизации преобразователя и полному сечению ионизации молекул σ_X :

$$I_X = c \times n_X \times \sigma_X, \quad (4)$$

где c - измерительная константа ИМП, учитывающая геометрические характеристики и электрический режим работы преобразователя. Мгновенная средняя концентрация молекул в потоке связана с плотностью потока и средней скоростью движения молекул выражением:

$$n_X = \frac{J_X}{u_X}. \quad (5)$$

Средняя скорость молекул в приближении идеального газа, находящегося в термодинамическом равновесии, равна:

$$u_X = \sqrt{\frac{8 \times k \times T_X}{\pi \times m_X}}. \quad (6)$$

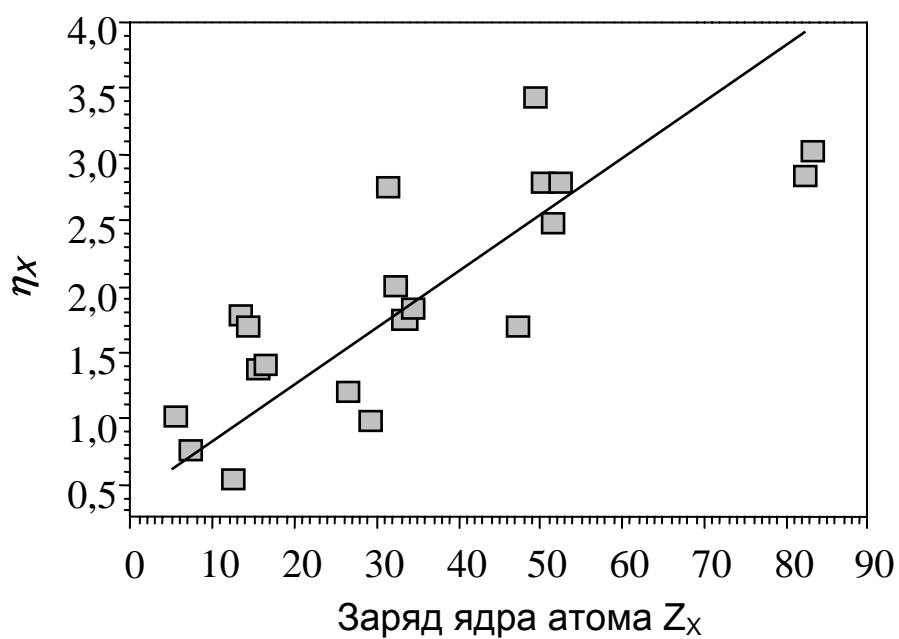


Рис. 8. Зависимость η_x от заряда ядра атома Z_x для: В, Al, Ga, In, Tl, P, As, Sb, Bi, Mg, Si, S, Fe, Cu, Ge, Se, Ag, Sn, Te, Pb, Bi. Квадраты соответствуют значениям η_x , полученным из отношения σ_x/σ_{N_2} , а прямая линия – значениям, рассчитанным по формуле (3).

Таблица 1.

Значения полных сечений ионизации электронным ударом атомов элементов III группы и молекул элементов V группы.

	σ см ²	Литературный источник
Al	$4,2 \times 10^{-16}$	[184]
Ga	$6,9 \times 10^{-16}$	[184]
In	$8,6 \times 10^{-16}$	[184]
P ₂	$6,5 \times 10^{-16}$	[184], [186]
As ₂	$8,2 \times 10^{-16}$	[184], [186]
As ₄	$1,5 \times 10^{-15}$	[184], [186]

Тогда с учётом (5),(6) выражение (4) примет вид:

$$I_X = c \times \sigma_X \times J_X \times \sqrt{\frac{\pi \times m_X}{8 \times k \times T_X}}. \quad (7)$$

Очевидно, что выражение (2) является следствием приближения (7).

Чтобы использовать формулу (7) для расчёта плотности потока по измеренному ионному току, необходимо знать значение постоянной c . Её величину можно оценить, используя типовую чувствительность преобразователя по азоту [187]. В технической документации на ионизационные вакуумметры приводится выражение, связывающее давление азота и измеренный ионный ток преобразователя:

$$P_{N_2} = \frac{I_{N_2}}{k_{N_2}}, \quad (8)$$

где k_{N_2} – типовая чувствительность преобразователя по азоту, имеющая размерность А/Па. В приближении идеального газа выражение (8) можно преобразовать следующим образом:

$$I_{N_2} = n \times k \times T \times k_{N_2}. \quad (9)$$

Тогда с учётом (4) можно написать, что:

$$c = \frac{k \times T \times k_{N_2}}{\sigma_{N_2}}. \quad (10)$$

Для преобразователя ПМИ-27 типовой коэффициент чувствительности по азоту при $T \approx 300\text{K}$ равен 9×10^{-4} А/Па. Тогда, $c \approx 1,49 \times 10^{-4}$ А·м. Попробуем оценить величину c на основании экспериментальных данных.

Из (7) следует, что:

$$c = \frac{I_X}{J_X} \times \frac{1}{\sigma_X} \times \sqrt{\frac{8 \times k \times T_X}{\pi \times m_X}}. \quad (11)$$

Если известны I_X , J_X , T_X и σ_X , то по (11) можно рассчитать значение c . На первый взгляд в методе МЛЭ $A^{III}B^V$ наиболее подходящими для этой цели являются элементы третьей группы. Проведённые эксперименты показали, что это не так.

За несколько лет использования ПМИ-27 для контроля и определения плотности молекулярных потоков элементов III группы нами была накоплена обширная база данных по зависимости ионного тока ПМИ-27 от плотности молекулярного потока Al, Ga и In. Данные для построения этих зависимостей получались следующим образом. Сначала по периоду ДБЭО-осцилляций определялась скорость роста плёнки (A^{III})As в монослоях в секунду. Затем в молекулярный поток вводился датчик ПМИ-27, закрывался вентиль источника мышьяка и регистрировался ионный ток как с открытой, так и с закрытой заслонкой МИ элемента III группы (I_o и I_c , соответственно). Ионный ток, обусловленный потоком атомов металла из МИ, определялся как разность между I_o и I_c .

Для расчёта c по (11) необходимо знать температуру T_x испаряемых веществ. Использовать прямые показания регулировочных термопар МИ для определения T_x нельзя, так как они не имеют непосредственного контакта с испаряемым веществом. Поэтому были проведены прямые измерения температуры расплава в тиглях МИ. С этой целью в жидкий металл вводилась термопара WRe-5/WRe-20. Измерения проводились на МИ, которые использовались при определении зависимости I_{III} от J_{III} . Для МИ Ga, Al, и In была построена зависимость температуры металла T_{III} от температуры регулировочной термопары. Связь между температурой регулировочной термопары и плотностью потока была определена при измерении J_{III} по ДБЭО осцилляциям. На рис. 9 представлены полученные для МИ Ga, Al, и In зависимости плотности молекулярных потоков от T_{III} . В дальнейшем температура металла определялась по плотности молекулярного потока с использованием зависимостей рис. 9.

На основе экспериментальных данных был проведён расчёт значения c . Итоги расчёта представлены на рис. 10. Оказалось, что найденные значения c скачкообразно меняются от элемента к элементу и зависят от температуры МИ. Полученный результат находится в

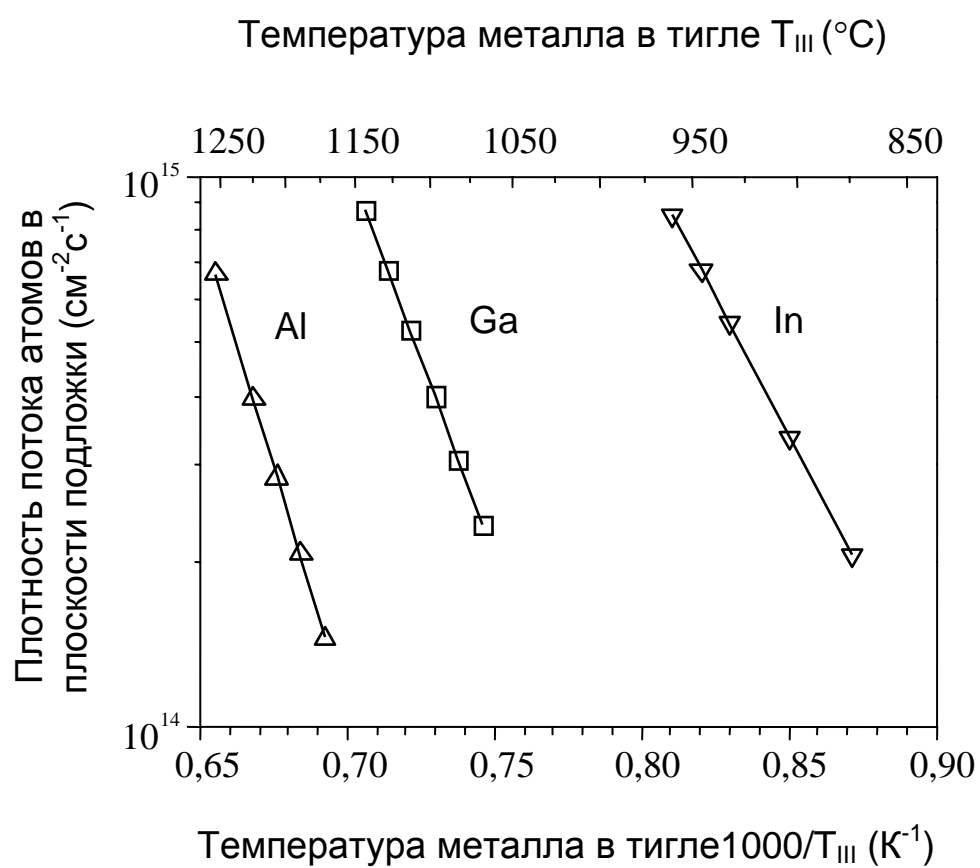


Рис.9. Зависимости плотности потоков атомов Al, Ga, и In от T_{III}

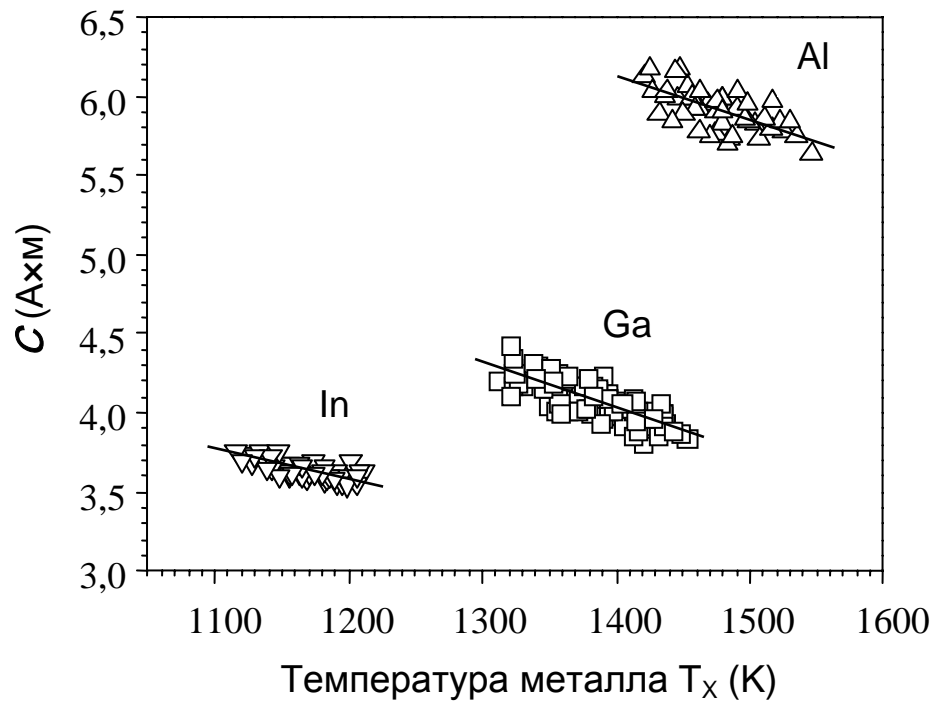


Рис.10. Значения коэффициента c , рассчитанные по формуле (11) с использованием экспериментальных данных для Al, Ga и

In.

видимом противоречии с моделью, использованной для описания связи между плотностью молекулярного потока и ионным током ПМИ-27. По нашему мнению, причиной этого является неравновесное состоянием системы: стенки тигля - жидкий металл – пар в МИ элементов III группы. Прямые наблюдения показали, что при нагреве в вакууме жидкий металл образует в тигле вихрь. Так, если металл плохо смачивает поверхность тигля, то вихрь имеет форму воронки (In, Ga). В том случае, если имеет место смачивание (Al), то вихрь принимает сложную форму в виде нескольких колец, лежащих в параллельных плоскостях. Жидкий Al не смачивает поверхность нитрида бора до тех пор, пока на поверхности Al остается окисная плёнка. В таких условиях Al образует вихрь в виде воронки. По мере повышения температуры поверхность Al освобождается от окислов и начинает смачивать стенки тигля. Это приводит к формированию колец металла, распределённых между дном тигля и верхней относительно холодной частью тигля. Прямые пирометрические измерения показали, что в области контакта металла со стенками тигля температура приповерхностных слоёв вихря существенно выше температуры приповерхностных слоёв в его центральной области. Металл, поднимаясь со дна тигля вдоль горячей стенки, выбрасывается на поверхность расплава, которая открыта в сторону подложки. Испарение вещества происходит из приповерхностного слоя вихря, который перегрет относительно объёма. Остывшие слои металла увлекаются вихрем ко дну тигля. Используемые в работе МИ элементов III группы имеют большую апертуру. Поэтому в область ионизации датчика ПМИ-27 поступают как атомы, рассеянные стенками тигля (после разного числа столкновений с разной степенью аккомодации), так и атомы, прошедшие по баллистическим траекториям непосредственно с поверхности металла. Неравномерное распределение температуры по поверхности вихря и стенкам тигля ведет к усложнению функции распределения по скоростям атомов в потоке.

Экспериментальные данные по зависимости величины ионного тока от плотности молекулярного потока элементов III группы хорошо описываются следующим выражением:

$$I_{III} = \frac{c \times \sigma_{III} \times J_{III}}{b \times T_{III}^{3/2}}, \quad (12)$$

где $c = 1,49 \cdot 10^{-4}$ А·м, а b – подгоночный параметр. Из (12) следует, что:

$$b = \frac{c \times \sigma_{III} \times J_{III}}{I_{III} \times T_{III}^{3/2}}. \quad (13)$$

Для Al, Ga и In по (13) было определено значение подгоночного параметра b . Его средняя величина для Al, Ga и In составила $0,024 \pm 1,4\%$, $0,024 \pm 1\%$ и $0,024 \pm 1,1\%$, соответственно. Произведение $b \times T_{III}^{3/2}$ в уравнении (12) имеет размерность скорости и может быть интерпретировано как величина, прямо пропорциональная средней скорости атомов в потоке. Итак, при попытке использовать экспериментальную зависимость I_{III} от J_{III} для определения измерительной константы c преобразователя ПМИ-27 возникли трудности с определением средней скорости молекул в потоке. Определить значение c экспериментальным путем удалось с помощью зависимости ионного тока преобразователя от плотности потока молекул As_2 . В наших работах [178, 188, 167] связь между ионным током ПМИ-27 и плотностью молекулярного потока As_2 была установлена с помощью кварцевого измерителя толщины (КИТ). В основе работы КИТ лежит зависимость собственной частоты колебания кварцевого резонатора от его массы. Приращение показания КИТ за время t прямо пропорционально массе материала, осажденного за это время на датчик. Калибровка датчика КИТ была проведена по скорости осаждения галлия, определенной из ДБЭО-осцилляций при МЛЭ (001)GaAs. При измерении датчик КИТ занимал положение подложки. Во время напыления вещества необходимо было создать условия, при которых все поступающие на поверхность датчика молекулы конденсировались бы на нем. Для этого датчик КИТ был помещён в

рубашку охлаждения, через которую продувался газ с температурой, близкой к 77К. Скорость осаждения галлия w_{Ga} , выраженная в единицах $гр \times с^{-1} \times см^{-2}$, рассчитывалась из соотношения:

$$w_{Ga} = J_{Ga} \times m_{Ga}, \quad (14)$$

где J_{Ga} – плотность потока атомов галлия, [$с^{-1} \times см^{-2}$], m_{Ga} – масса атома галлия, г. Скорость изменения показаний КИТ – v рассчитывалась как отношение приращения показания КИТ ко времени, за которое это приращение было получено.

Связь между скоростью осаждения металла w_{Ga} и v описывается выражением:

$$K \times w_{Ga} = v. \quad (15)$$

Коэффициент K не зависит от природы осаждаемого материала. Значение K было определено экспериментально и составило $3,2 \times 10^6 см^2/гр$.

Зная v , полученное при напылении вещества X , и учитывая выражения (14) и (15), можно вычислить плотность молекулярного потока вещества X :

$$J_X = \frac{v}{m_X \times K}. \quad (16)$$

Калибровка КИТ позволила провести эксперименты по определению зависимости ионного тока ПМИ-27 от плотности молекулярного потока As_2 . Величина плотности молекулярного потока мышьяка определялась по показаниям КИТ с использованием формулы (16). В отличие от атомов элементов III группы коэффициент прилипания молекул мышьяка меньше единицы. Поэтому следует учитывать, что прямой молекулярный поток, пройдя через ПМИ-27, рассеивается поверхностями, находящимися за преобразователем. Рассеянный поток (обратный поток) попадает в ПМИ - 27, создавая дополнительный ионный ток. Эта проблема обсуждалась применительно к установке МЛЭ "Катунь-С" в [166]. В данной диссертации проблема влияния отраженных потоков на величину

ионного тока преобразователя рассмотрена более подробно. В нашем случае область, где происходит ионизация молекул, расположена в 25 см от горловины зоны крекинга МИ мышьяка и всего в 2 см от корпуса манипулятора. Это приводит к тому, что по величине обратный поток сравним с прямым потоком. Чтобы найти выражение, связывающее плотности прямого и обратного потока с ионными токами, вызванными каждым из потоков, можно воспользоваться приближением (7). Правомочность использования выражения (7) обусловлена тем, что при прохождении через зону крекинга пар приходит в тепловое равновесие со стенками зоны. Из (7) следует, что:

$$\frac{I_d}{I_r} = \frac{J_d}{J_r} \times \sqrt{\frac{T_r}{T_d}}, \quad (17)$$

где J_d – плотность прямого потока молекул мышьяка, J_r – плотность обратного потока молекул мышьяка, T_d – температура зоны крекинга МИ мышьяка, T_r – температура поверхностей рассеивающих прямой поток мышьяка. В выражении учтена разность температуры паров прямого и рассеянного потоков. Разность в температурах возникает в силу аккомодации энергии молекул мышьяка на рассеивающих поверхностях. Конденсацией As_2 в данных условиях можно пренебречь [189], поэтому можно записать:

$$\frac{J_d}{J_r} \approx \frac{R_r^2}{R_d^2}, \quad (18)$$

где R_d - среднее расстояние от сопла МИ мышьяка до зоны ионизации, а R_r - сумма R_d и удвоенного среднего расстояния от стенки манипулятора до зоны ионизации. С учетом (17) и (18) получаем:

$$I_r \approx I_d \times \frac{R_d^2}{R_r^2} \times \frac{T_d^{0.5}}{T_r^{0.5}}. \quad (19)$$

Измеренный ионный ток (I_Σ), вызванный прямым и рассеянным потоком молекул, равен:

$$I_\Sigma \approx I_d \times \left(1 + \frac{R_d^2}{R_r^2} \times \frac{T_d^{0.5}}{T_r^{0.5}}\right). \quad (20)$$

Оценим коэффициент пересчета (g) измеренного ионного тока в ионный ток, обусловленный только прямым молекулярным потоком:

$$g = \frac{I_d}{I_\Sigma} \approx 1 / \left(1 + \frac{R_d^2}{R_r^2} \times \frac{T_d^{0.5}}{T_r^{0.5}} \right). \quad (21)$$

При $T_d=1200\text{K}$, и $T_r=573\text{K}$, было получено, что $g \approx 0,48$.

Коэффициент g был определён и экспериментальным путём. Известно, что при температурах ниже 350°C на поверхности (001)GaAs, обогащённой галлием, коэффициент встраивания S_{As_2} стремится к единице [29]. Тогда, если поверхность, рассеивающую молекулярный поток мышьяка, покрыть галлием, то от неё будет отражаться только незначительная часть молекул. Этого можно добиться, если одновременно с потоком мышьяка на ПМИ-27 подать поток галлия, в несколько раз превышающий поток мышьяка. При проведении измерений фактическое минимальное отношение $J_{\text{Ga}}/(2 \times J_{\text{As}_2})$ равнялось 2. В этом случае полный ионный ток, обусловленный потоками мышьяка и галлия, будет равен:

$$I = I_d + I_r \times (1 - S) + I_{\text{Ga}}. \quad (22)$$

Измерения без потока галлия дадут:

$$I_\Sigma = I_d + I_r. \quad (23)$$

Учитывая, что:

$$I_d = I_\Sigma \times g, \quad (24)$$

из уравнений (22) и (23) получаем:

$$g = \frac{I - I_\Sigma \times (1 - S) - I_{\text{Ga}}}{I_\Sigma \times S}. \quad (25)$$

На рис. 11 представлены значения g , рассчитанные на основе экспериментальных данных с помощью (25), в предположении, что $S=0,9$. Видно, что значение g , полученное на основе экспериментальных данных, близко к значению, полученному в результате оценочных расчетов, проведённых с помощью выражения (21).

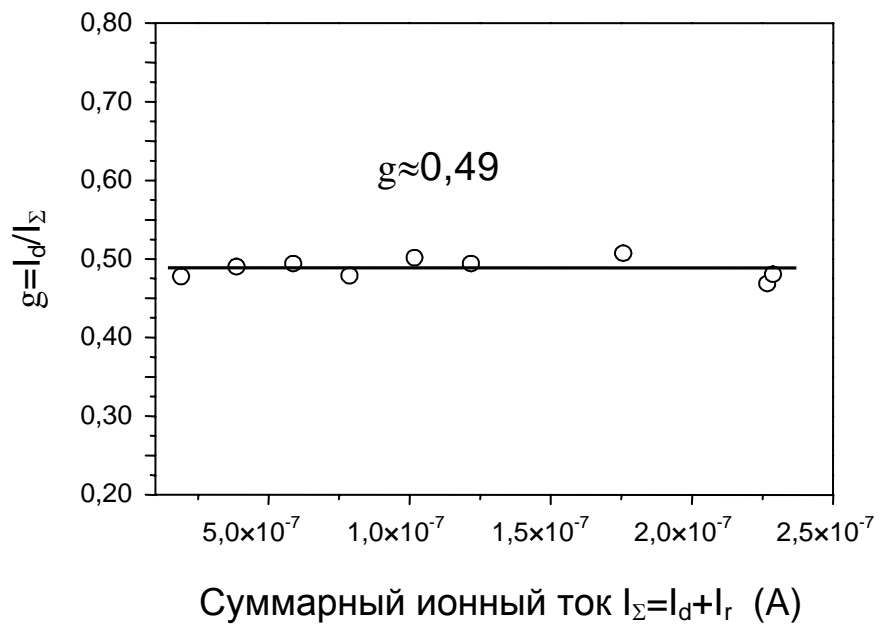


Рис.11. Зависимость g от $I_\Sigma = I_d + I_r$, полученная с помощью (25) на основе экспериментальных данных.

Найдём соотношение между J_{As_2} и измеренным ионным током с учетом влияния обратного потока. В предположении установления теплового равновесия между стенками зоны крекинга и парами мышьяка можно записать:

$$I_{As_2} = \frac{c \times \sigma_{As_2} \times J_{As_2}}{\sqrt{\frac{8 \times k \times T_C}{\pi \times m_{As_2}}}} \times g, \quad (26)$$

Тогда:

$$c = \frac{I_{As_2}}{J_{As_2}} \times \frac{g}{\sigma_{As_2}} \times \sqrt{\frac{8 \times k \times T_C}{\pi \times m_{As_2}}}. \quad (27)$$

При расчете c сечение ионизации молекулы As_2 было определено с использованием эмпирического выражения для сечения ионизации димеров из [186]:

$$\sigma_{As_2} = \sigma_{As} \times 2^{0,9}, \quad (28)$$

где σ_{As} полное сечение ионизации атома мышьяка. Среднее значение коэффициента c , рассчитанное на основании экспериментальных данных по формуле (27), составило $1,52 \times 10^{-4}$ Ахм. Полученное значение c близко к величине вычисленной на основе типовой чувствительности ПМИ-27 по азоту. Расхождение находится в пределах ошибки, обусловленной точностью определения плотности молекулярного потока с помощью КИТ и точностью определения σ_{N_2} и σ_{As_2} . Поэтому представляется допустимым проводить оценку измерительной константы ПМИ-27 c по типовой чувствительности преобразователя по азоту, а для вычисления плотности потока молекул As_2 по ионному току можно пользоваться выражением (29):

$$J_{As_2} = \frac{I_{As_2}}{c \times \sigma_{As_2}} \times \sqrt{\frac{8 \times k \times T_C}{\pi \times m_{As_2}}} \times g. \quad (29)$$

На рис. 12 представлены расчётные и измеренные значения плотности молекулярного потока As_2 в зависимости от ионного тока ПМИ-27. Прямая линия соответствует расчёту значений ионного тока по

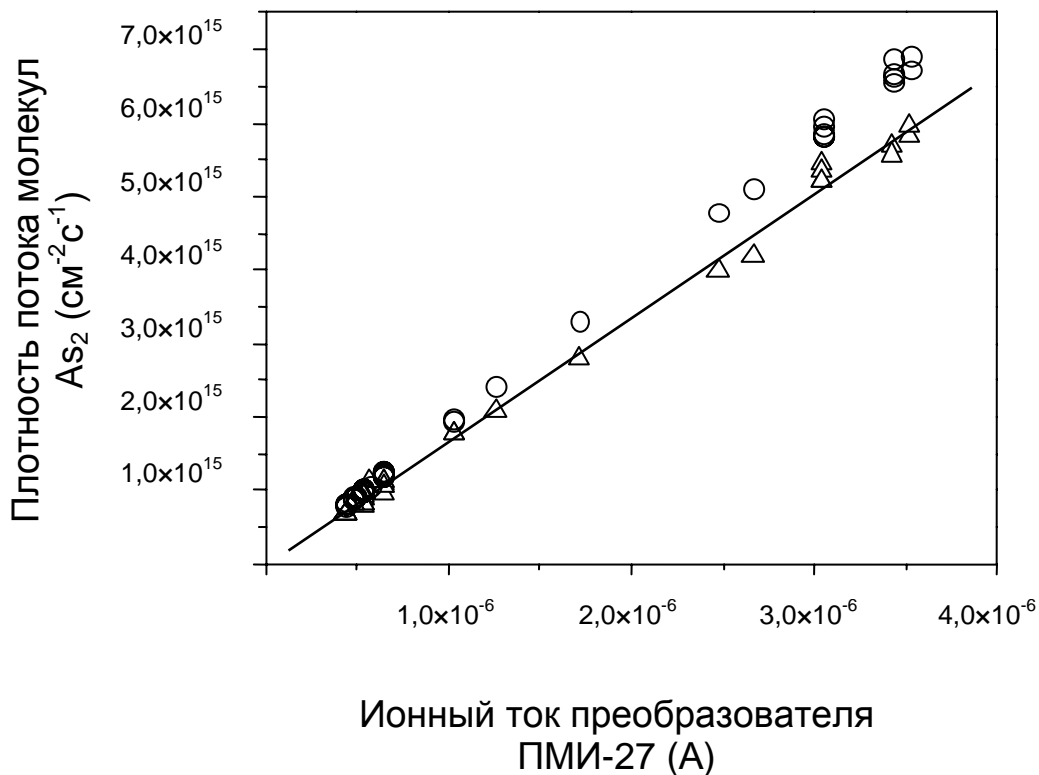


Рис.12. Плотность потока молекул As_2 в зависимости от ионного тока ПМИ-27: треугольники – данные, полученные с помощью КИТ; линия - значения плотности потока молекул As_2 , рассчитанные по формуле (29); кружки - значения плотности молекулярного потока As_2 , рассчитанные по соотношению (2), с использованием известных значений J_{Ga} , I_{Ga} и умноженные на $g=0,49$.

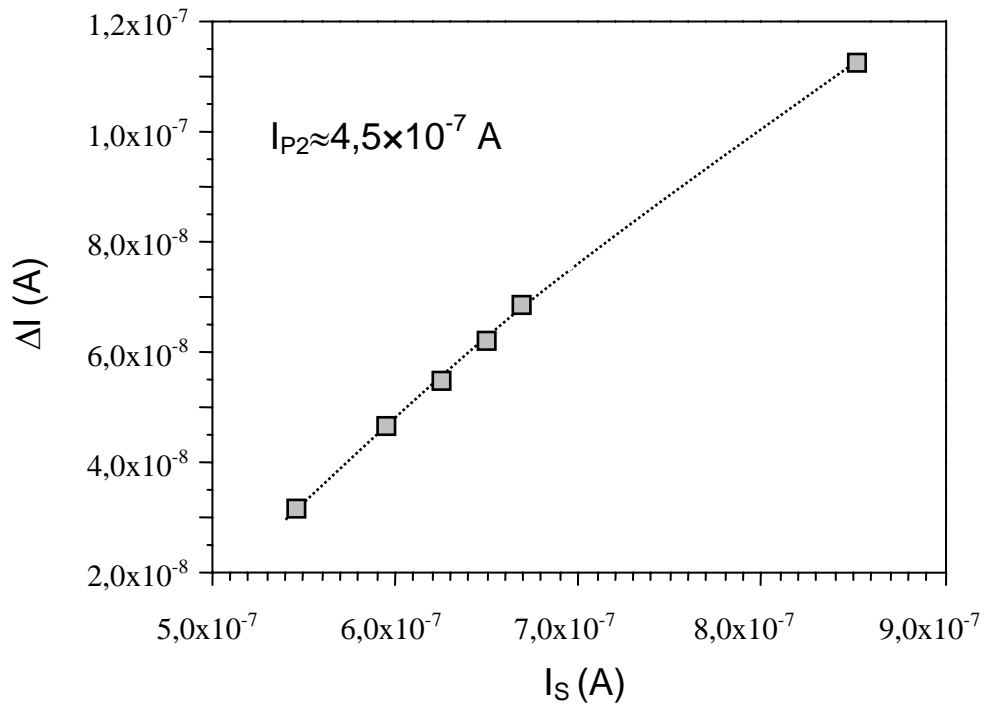


Рис.13. Зависимость $\Delta I = I_S - I_{As_2+P_2}$ от $I_S = I_{As_2} + I_{P_2}$.

I_{As_2} и I_{P_2} – ионные токи, измеренные отдельно в потоках As_2 и P_2 ;

$I_{As_2+P_2}$ - ионный ток, измеренный в смешанном потоке молекул As_2 и P_2 .

Линия нанесена для облегчения восприятия рисунка.

плотности потока молекул As_2 с помощью выражения (29). Кружки соответствуют расчётам, проведённым с использованием соотношения (2) по известному значению ионного тока, плотности молекулярного потока и сечению ионизации G_a . Выражение (2) даёт погрешность, превышающую 15%. Следует отметить, что конструкции зоны крекинга МИ источников мышьяка и фосфора идентичны, а свойства молекул схожи, поэтому представляется допустимым использовать при расчёте плотности потока молекул P_2 выражение:

$$J_{P_2} = \frac{I_{P_2}}{c \times \sigma_{P_2}} \times \sqrt{\frac{8 \times k \times T_c}{\pi \times m_{P_2}}} \times g \quad (30)$$

При измерении суммарного потока молекул As_2 и P_2 необходимо учитывать взаимодействие молекул мышьяка и фосфора на поверхностях, рассеивающих прямой поток. В результате этого взаимодействия образуются слаболетучие соединения. Поэтому обратный поток оказывается несколько меньше. Было показано, что ионный ток, обусловленный суммарным потоком мышьяка и фосфора ($I_{As_2+P_2}$), меньше суммы токов, измеренных отдельно в потоке мышьяка (I_{As_2}) и в потоке фосфора (I_{P_2}) (см. рис. 13). Как следует из представленной зависимости, с увеличением плотности потока мышьяка (при постоянном значении плотности потока фосфора) разность $\Delta I = I_S - I_{As_2+P_2}$ растёт. Это объясняется тем, что чем выше плотность потоков, тем выше заселенность рассеивающих поверхностей молекулами As_2 и P_2 . Тем выше вероятность столкновения молекул мышьяка и фосфора на рассеивающих поверхностях с образованием слаболетучих соединений мышьяк-фосфор.

2.7. Выводы к главе 2.

1. Показано, что фосфид индия пригоден для использования в качестве шихтового материала в источниках вентильного типа, предназначенных для получения потока молекул P_2 в установках МЛЭ. Разработан, изготовлен и испытан молекулярный источник фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP . Испытания

показали, что источник по своим характеристикам подходит как для выращивания структур на основе слоёв твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, так и для проведения экспериментов, направленных на изучение процессов, протекающих на поверхности роста при МЛЭ.

2. Отработана методика определения плотности потока молекул элементов V группы по измеренному ионному току ионизационного манометрического преобразователя ПМИ-27.

3. Показано, что ионный ток ПМИ-27, обусловленный суммарным потоком мышьяка и фосфора, меньше суммы токов, полученных только в потоке мышьяка и только в потоке фосфора. Калибровку потоков мышьяка и фосфора следует проводить по отдельности.

ГЛАВА 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ T_S , J_{As_2} , J_{P_2} И J_{III} НА ВСТРАИВАНИЕ МЫШЬЯКА И ФОСФОРА ПРИ МЛЭ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(A^{III})P_xAs_{1-x}(001)$

Взаимодействие молекул мышьяка и фосфора с поверхностью подложки при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ ведёт либо к диссоциации молекул и встраиванию атомов элементов V группы в кристаллическую решётку твёрдого раствора, либо к десорбции молекул с поверхности кристалла. Получить информации об этих процессах можно путём исследования поведения коэффициентов встраивания мышьяка и фосфора в зависимости от условий роста. В настоящей главе приведены результаты экспериментального исследования влияния T_S , J_{As_2} , J_{P_2} и J_{III} на отношение S_{As_2}/S_{P_2} при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}(001)$.

3.1. Фазовые диаграммы поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$, образующих твёрдые растворы $(A^{III})P_xAs_{1-x}$.

При молекулярно-лучевой эпитаксии бинарных соединений $A^{III}B^V$, протекающей в нормальных условиях роста (см. главу 1 п. 1.1.1.), значение коэффициента встраивания элемента V группы (S_V) численно равно отношению $J_{III}/(n \times J_V)$ и не зависит от T_S (n - число атомов в молекуле элемента V группы). По мере роста J_{III} или снижения J_V значение S_V увеличивается и достигает верхнего предела, когда на поверхности подложки появляется избыток атомов элементов III группы (см. главу 1 п. 1.1. [79, 80, 81]). В таких условиях роста S_V уже не меняется с изменением J_{III} и J_V , а V_g становится прямо пропорциональной J_V и перестаёт зависеть от J_{III} . При этом S_V начинает проявлять чувствительность к T_S и к структуре поверхности. Для описания состояния поверхности, как функции T_S , J_V и J_{III} , используют фазовые диаграммы поверхности. На ФД обозначены области существования ПС в зависимости от T_S , J_V и J_{III} . С помощью ФД можно провести

сравнительный анализ поведения S_V вблизи межфазных границ при МЛЭ различных бинарных соединений $A^{III}B^V$. Такой анализ представляет интерес с точки зрения прогноза и последующей интерпретации поведения мышьяка и фосфора при выращивании твёрдых растворов замещения по пятой группе.

На рис.14 - 18 изображены динамические и статические ФД $\text{InAs}(001)$, $\text{InP}(001)$, $\text{GaAs}(001)$, $\text{GaP}(001)$, $\text{AlAs}(001)$, полученные с использованием потоков молекул As_2 и P_2 . Экспериментальные данные, обозначенные символами, аппроксимированы в приближении, изложенном в [190, 191]. Прямые наклонные линии разделяют области существования ПС в отсутствии потока атомов элемента III группы. Кривые линии, соответствуют границе раздела областей существования ПС в условиях роста. Эти линии имеют два чётко выраженных участка: крутой участок в области высоких температур роста и пологий участок в области низких температур роста. Прямые горизонтальные линии не обозначают положение межфазной границы. Они только отмечают условия роста, при которых $2 \times J_V / J_{III} = 1$. Для каждого значения T_S можно определить коэффициент встраивания элемента V группы на границе областей существования ПС. Эти значения S_V равны отношению $J_{III} / (2 \times J_V)$, где J_V – плотность потока молекул элемента пятой группы, соответствующая точке, выбранной на линии раздела ПС. На пологом участке межфазной границы влияние T_S на S_V невелико. С понижением температуры роста значение S_V растёт и стремится к некоторому пределу.

Для сравнительного анализа эффективности встраивания мышьяка и фосфора при МЛЭ бинарных соединений с разным составом в подрешётке III группы были использованы значения S_V , соответствующие пологим участкам линий раздела областей существования ПС. Было найдено, что значение коэффициента встраивания молекул As_2 уменьшается в ряду соединений $\text{InAs}(001)$, $\text{GaAs}(001)$, $\text{AlAs}(001)$. При переходе от $\text{InP}(001)$ к $\text{GaP}(001)$ S_{P_2} также уменьшается.

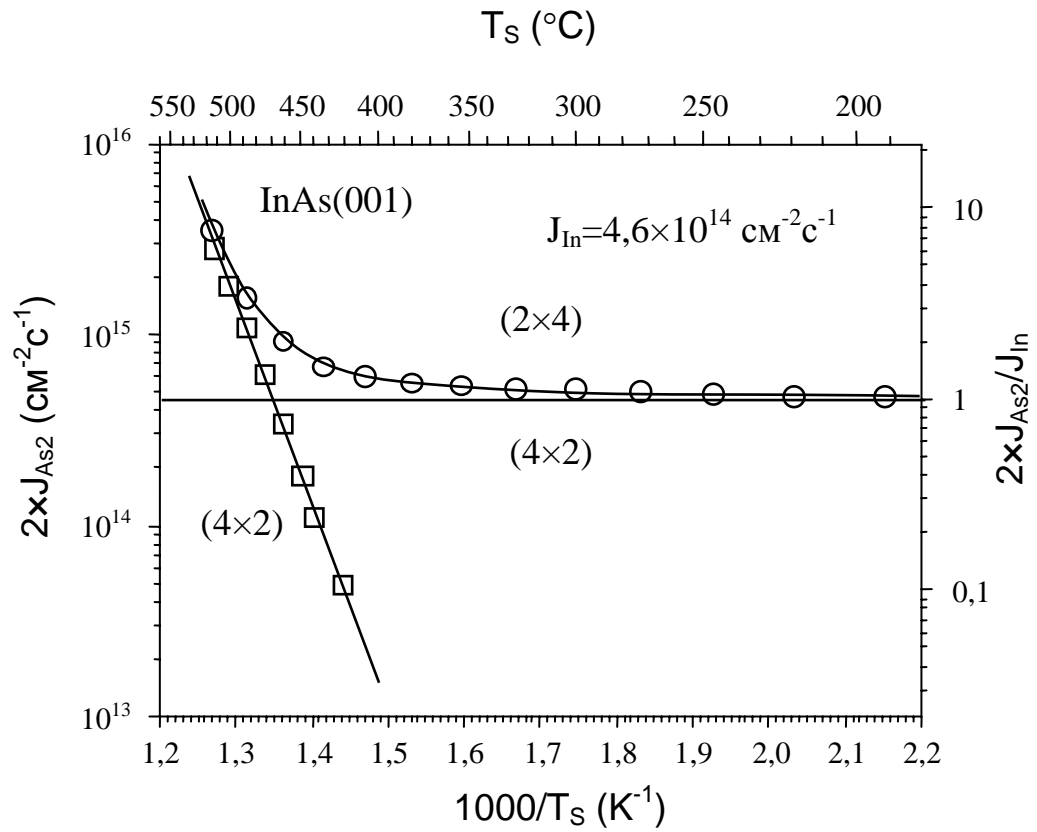


Рис.14. Фазовая диаграмма поверхности InAs(001).

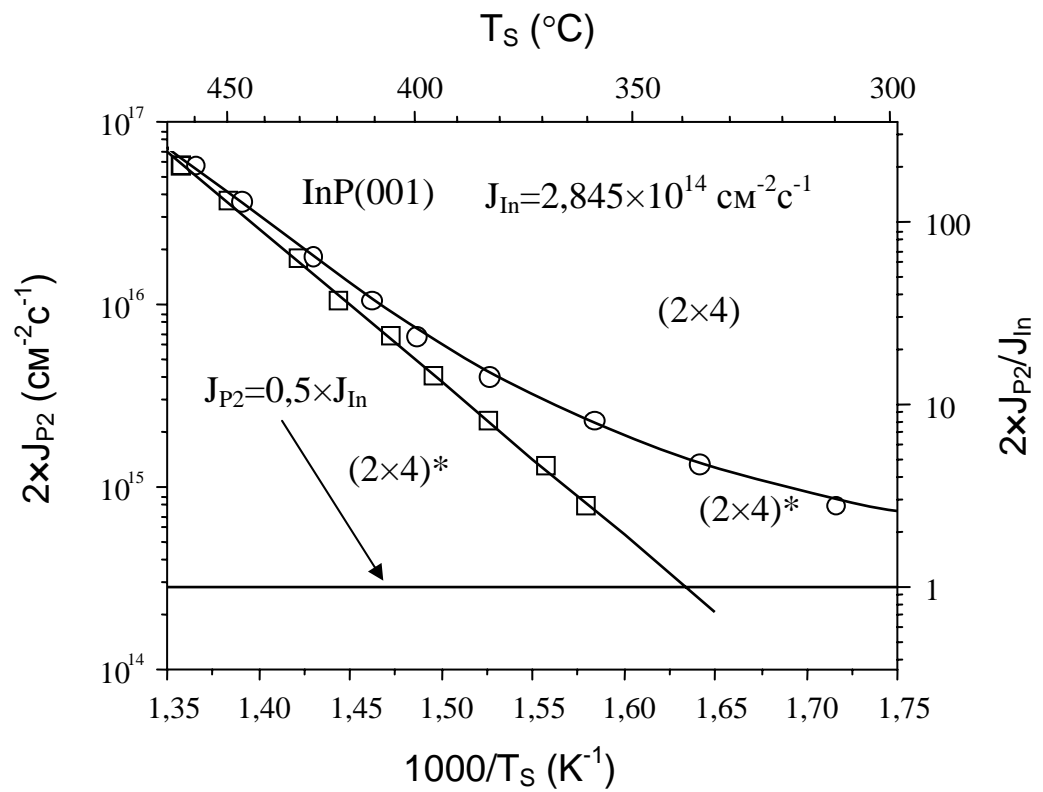


Рис.15. Фазовая диаграмма поверхности InP(001).

$(2 \times 4)^*$ - In-стабилизированная структура

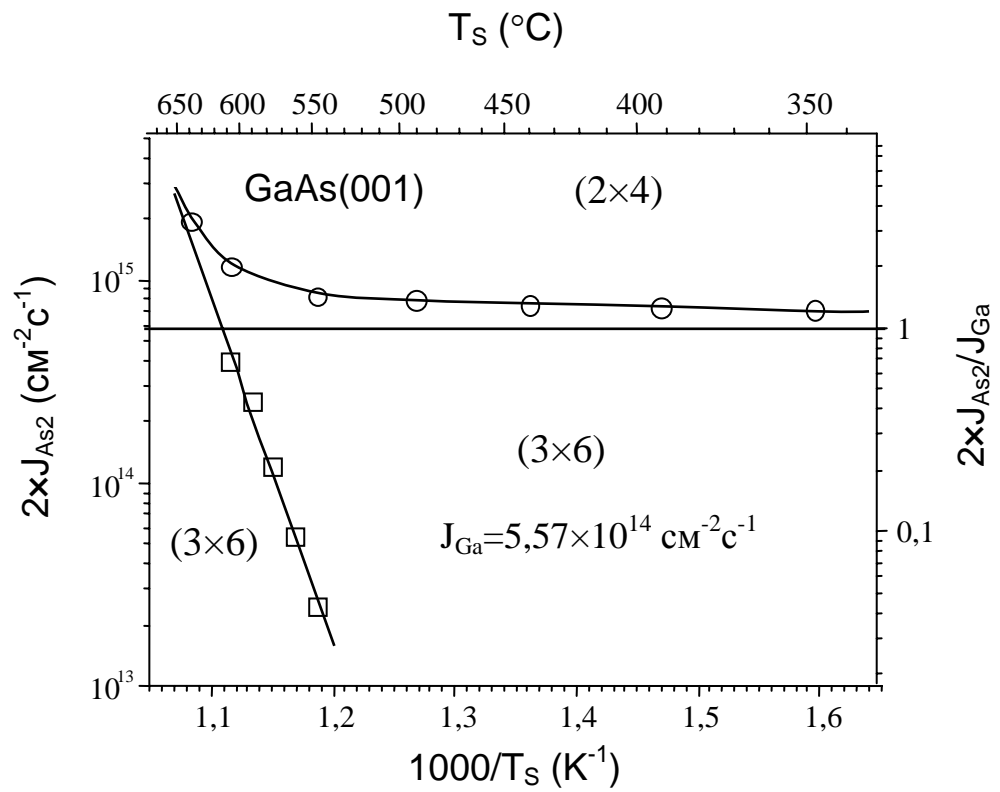


Рис.16. Фазовая диаграмма поверхности GaAs(001).

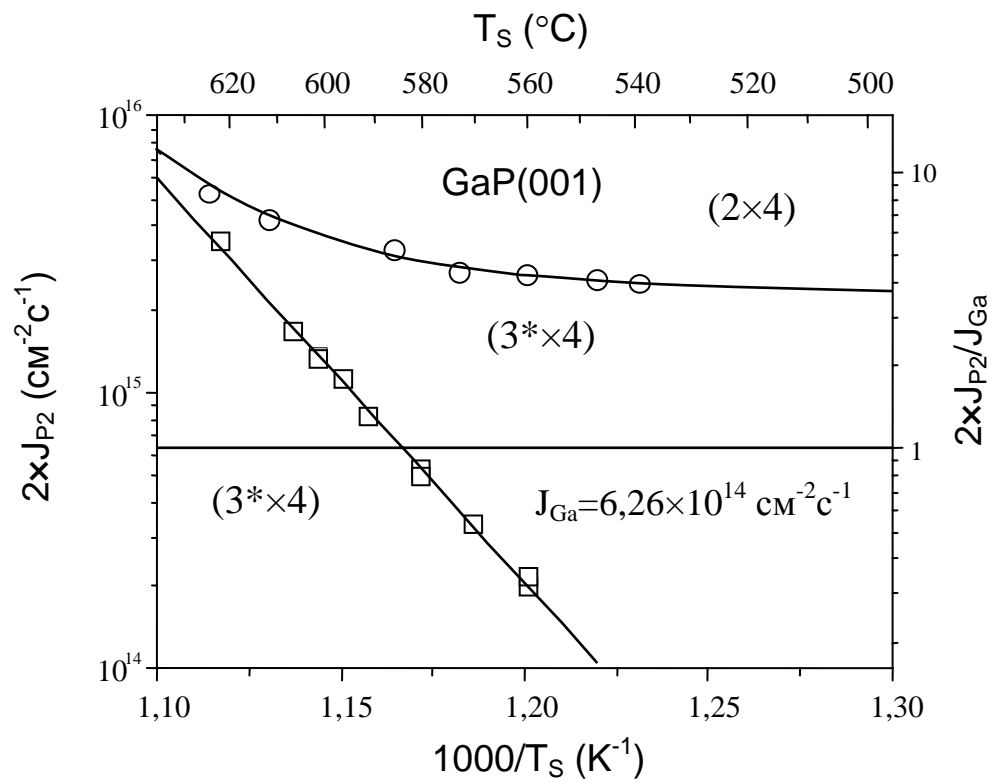


Рис.17. Фазовая диаграмма поверхности GaP(001).

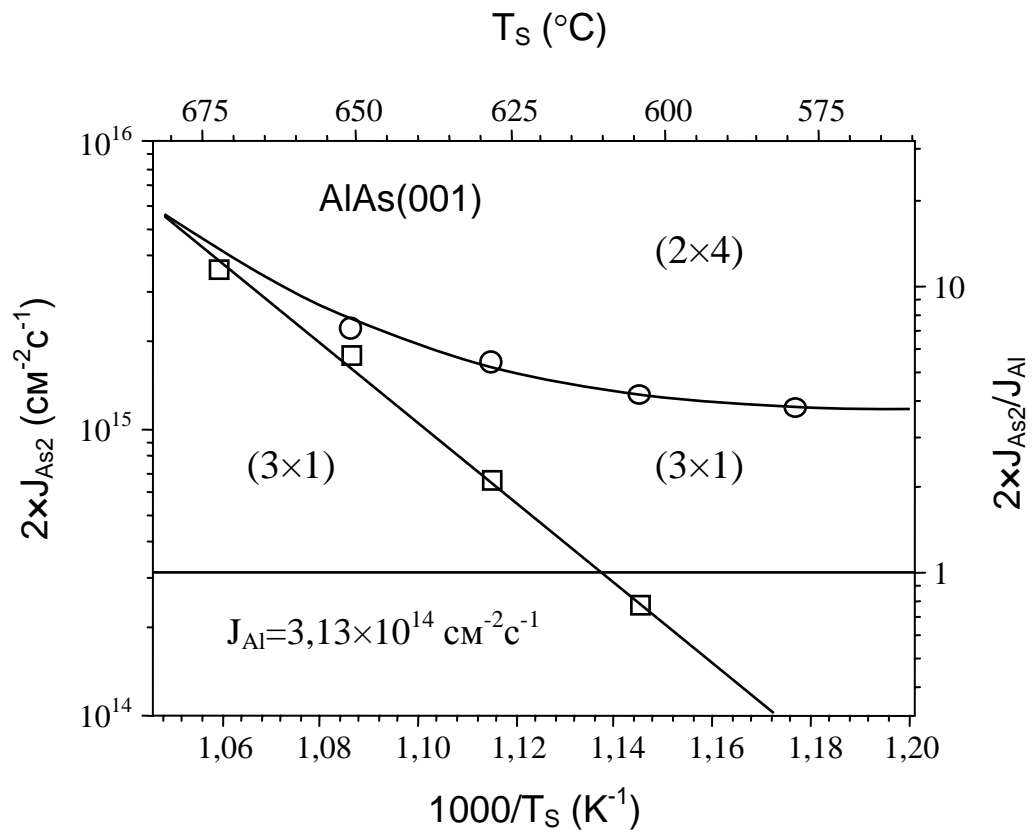


Рис.18. Фазовая диаграмма поверхности AlAs(001).

Сравнение коэффициентов встраивания мышьяка и фосфора показало, что S_{As_2} на GaAs(001) выше S_{P_2} на GaP(001). В схожих условиях роста (в областях с малым наклоном межфазных границ ФД) это отношение составляет $\sim 2,5$. В случае пары InAs(001) и InP(001) величина S_{As_2}/S_{P_2} возрастает до 6,5. Из изложенного материала следует, что с увеличением порядкового номера элемента в подрешётке III группы соединений $A^{III}As$ и $A^{III}P$ отношение S_{As_2}/S_{P_2} в эквивалентных условиях роста возрастает. Можно ожидать, что отношение S_{As_2}/S_{P_2} в ряду твёрдых растворов AlP_xAs_{1-x} , GaP_xAs_{1-x} , InP_xAs_{1-x} будет также расти.

3.2. Влияние J_{As_2} , J_{P_2} и J_{Ga} на отношение S_{As_2}/S_{P_2} при МЛЭ твёрдого раствора $GaP_xAs_{1-x}(001)$.

В работах [2, 66, 67] было показано, что составом твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} можно эффективно управлять, изменяя поток мышьяка при прочих равных условиях роста. С использованием такого технологического подхода нами были выращены 2 структуры с плёнками твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} , имеющими ступенчатый профиль доли фосфора (см. рис 19). Образцы выращивались на подложках GaAs(001). Температура роста составляла $480^\circ C$, а плотность потока Ga была равна $6,14 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Чтобы избежать влияния эффектов, обусловленных перестройкой поверхности при снижении J_{As_2} , было использовано отношение $2 \times J_{P_2}/J_{Ga} \approx 16$. Состав слоёв определялся методом послойной оже-спектроскопии. На рис. 20 представлена зависимость доли фосфора в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x} от отношения J_{As_2}/J_{P_2} . Как следует из рассмотрения зависимости, значения x , определённые экспериментальным путем (треугольники), удовлетворительно описываются с помощью выражения (1) в предположении, что S_{As_2}/S_{P_2} является постоянной величиной, равной $\sim 9,6$ (сплошная линия). Но детальный анализ данных показал, что S_{As_2}/S_{P_2} не является постоянной величиной. На рис. 21 представлена зависимость S_{As_2}/S_{P_2} от $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$.

10нм GaP·Be	$\rho > 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$
15нм GaP _x As _{1-x} ·Be	$\rho > 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x=0,85$
20нм GaP _x As _{1-x} ·Be	$\rho > 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x=0,58$
25нм GaP _x As _{1-x} ·Be	$\rho > 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x=0,44$
30нм GaP _x As _{1-x} ·Be	$\rho > 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x=0,22$
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> Подложка GaAs(001)·Zn $\rho > 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ </div>	

Рис.19 Профиль структуры со ступенчатым изменением доли фосфора в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x}.

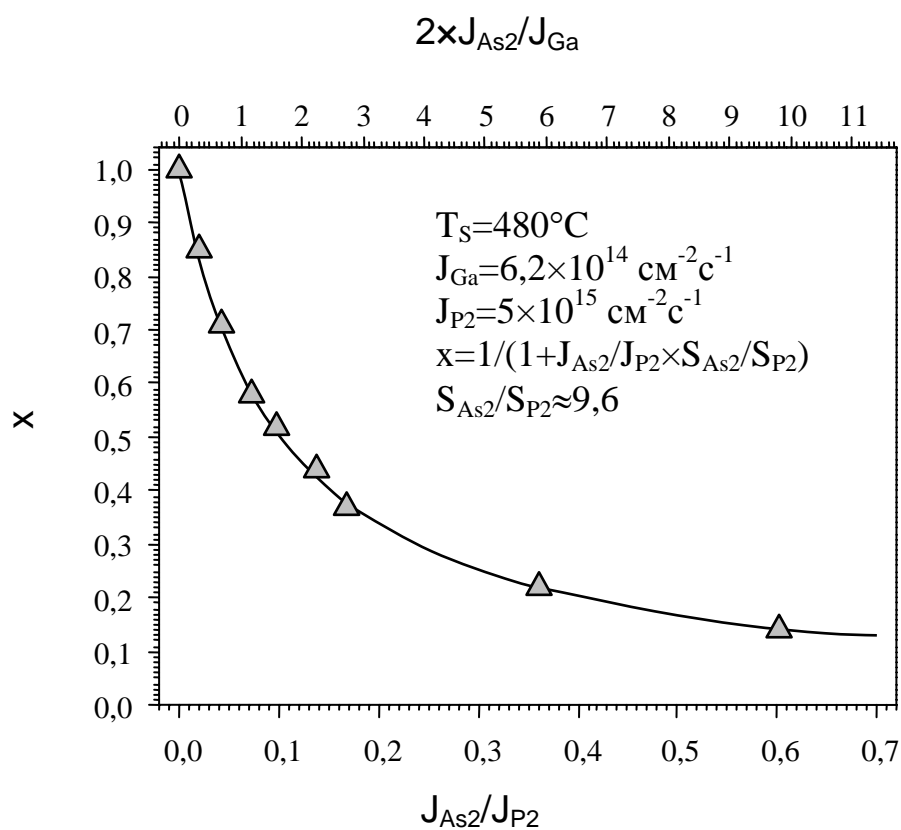


Рис.20. Зависимость доли фосфора в твёрдом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ от отношения J_{As2}/J_{P2} и $2xJ_{As2}/J_{Ga}$. Треугольники – экспериментальные данные, сплошная линия - результат аппроксимации с использованием выражения (1).

Значения S_{As_2}/S_{P_2} рассчитывались с помощью выражения (1) по известным из эксперимента значениям x , J_{As_2} , и J_{P_2} . Пунктирная линия – результат аппроксимации, выполненной способом, описанным ниже.

Экспериментальные точки на рис. 21 имеют большой разброс. Причина разброса становится ясной из рассмотрения зависимостей коэффициентов встраивания S_{As_2} и S_{P_2} от отношения $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$, приведенных на рис. 22. Пунктирные линии – результат аппроксимации экспериментальных данных, проведённой с помощью функции вида: $y=a+bx\exp(-x/c)$. Данная аппроксимирующая функция не раскрывает физической природы зависимостей S_{As_2} и S_{P_2} от $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$, но позволяет удовлетворительно описать экспериментальные точки плавной кривой. Как следует из представленных зависимостей, коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора уменьшаются почти эквидистантно. Это приводит к тому, что отношение S_{As_2}/S_{P_2} меняется незначительно. Поэтому небольшие относительные погрешности, возникшие при определении J_{As_2} , J_{Ga} и доли фосфора в твёрдом растворе, привели к заметному разбросу вычисленных значений S_{As_2}/S_{P_2} . С помощью приближённых зависимостей S_{As_2} и S_{P_2} от $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$ можно построить аппроксимирующую функцию для зависимости S_{As_2}/S_{P_2} от $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$. Результат такой аппроксимации представлен пунктирной линией на рис. 21.

Данные, приведённые выше, иллюстрирует случай, когда изменение отношения $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$ (от 0,32 до 10) не приводит к существенному изменению отношения S_{As_2}/S_{P_2} (меняется от 9,2 до 10,2). Рассмотренные условия роста являются привлекательными с технологической точки зрения, так как состав твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} можно с хорошей точностью задавать отношением J_{As_2}/J_{P_2} . Но высокая плотность молекулярного потока фосфора существенно сокращает ресурс МИ. Кроме того, следует учитывать, что с ростом отношения J_V/J_{III} возрастает вероятность образования дефектов кристаллической решётки. В этой связи представляется целесообразным выращивать структуры при

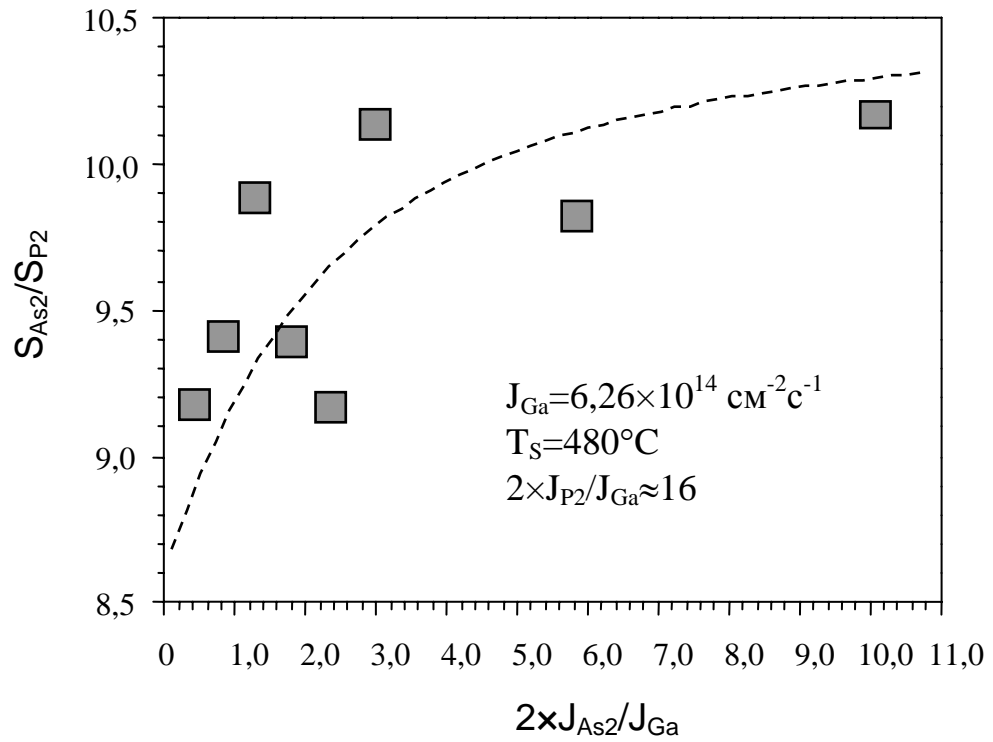


Рис.21. Зависимость отношения $S_{\text{As2}}/S_{\text{P2}}$ от $2 \times J_{\text{As2}}/J_{\text{Ga}}$ при МЛЭ твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$

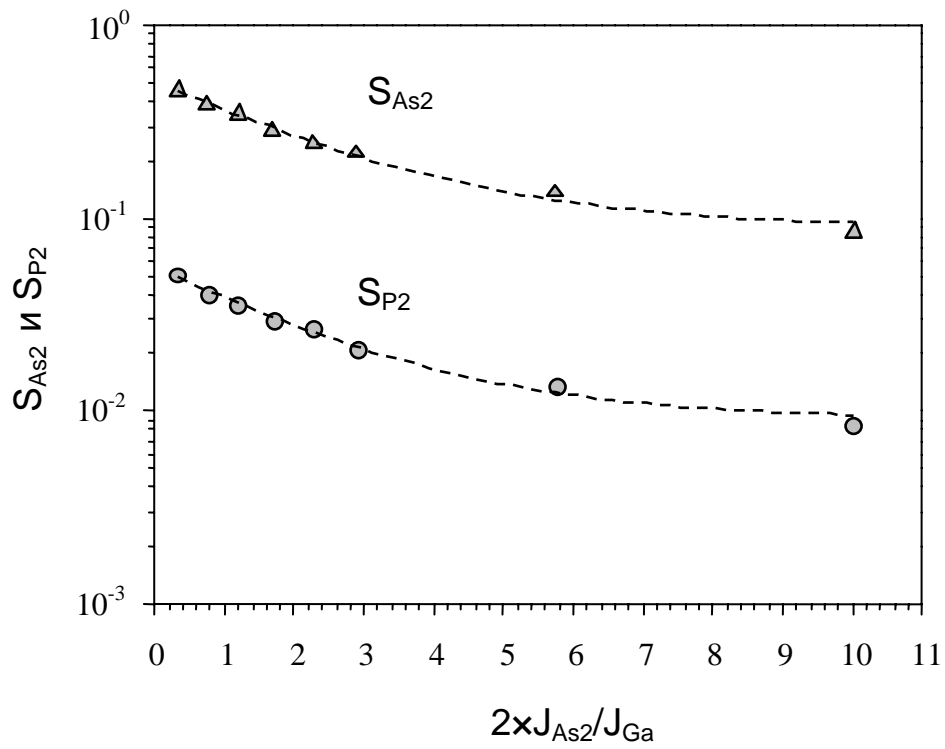


Рис.22. Зависимость S_{As2} (треугольники) и S_{P2} (кружки) от $2xJ_{As2}/J_{Ga}$ при МЛЭ твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} .

Пунктирные линии - результат аппроксимации с помощью функции вида: $a + bx \exp(-x/c)$.

меньших значениях отношения $2xJ_{P_2}/J_{Ga}$. Дальнейшие исследования показали, что в области более низких значений J_V/J_{Ga} влияние $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$ на S_{As_2}/S_{P_2} возрастает.

С целью уточнения характера связи между отношением S_{As_2}/S_{P_2} и J_V/J_{III} были выращены три серии образцов с одиночными слоями GaP_xAs_{1-x} . Плёнки выращивались на подложках GaAs(001) при T_S , равной 550°C, 500°C и 400°C. Плотность потока галлия во всех случаях составляла $6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Внутри каждой серии потоки молекул As_2 и P_2 менялись от образца к образцу таким образом, чтобы отношение J_{As_2}/J_{P_2} оставалось постоянным. Состав слоёв определялся по рентгеновским кривым качания. На рис. 23 приведены зависимости S_{As_2}/S_{P_2} от $2x(J_{As_2}+J_{P_2})/J_{Ga}$. Аппроксимация значений S_{As_2}/S_{P_2} (см. пунктирные линии) проведена способом, описанным выше. Как следует из рассмотрения представленных графиков, снижение $2x(J_{As_2}+J_{P_2})/J_{Ga}$ ведёт к уменьшению значения S_{As_2}/S_{P_2} . При этом зависимость отношения S_{As_2}/S_{P_2} от $2x(J_{As_2}+J_{P_2})/J_{Ga}$ усиливается. С понижением T_S влияние отношения $2x(J_{As_2}+J_{P_2})/J_{Ga}$ на S_{As_2}/S_{P_2} растёт.

Для выяснения характера влияния отношений $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$ и $2xJ_{P_2}/J_{Ga}$ на S_{As_2}/S_{P_2} , нами были выращены 2 серии плёнок GaP_xAs_{1-x} . Первая серия была получена при $2xJ_{P_2}/J_{Ga} = const$, но при разных значениях отношения $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$, а вторая при $2xJ_{As_2}/J_{Ga} = const$, но при разных значениях отношения $2xJ_{P_2}/J_{Ga}$. Все образцы выращивались на подложках GaAs(001) при $J_{Ga} = 6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ и $T_S = 500^\circ\text{C}$. Состав плёнок определялся по рентгеновским кривым качания. На рис. 24 и 25 приведены полученные зависимости S_{As_2}/S_{P_2} от $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$ и $2xJ_{P_2}/J_{Ga}$, соответственно. Пунктирные линии – результат аппроксимации, проведённой способом, описанным выше. Видно, что по мере снижения и $2xJ_{P_2}/J_{Ga}$ и $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$ отношение S_{As_2}/S_{P_2} уменьшается. При этом влияние $2xJ_{P_2}/J_{Ga}$ и $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$ на S_{As_2}/S_{P_2} возрастает. Анализ зависимостей рис. 24 и рис. 25 показал, что в области значений отношений $2xJ_{P_2}/J_{Ga}$ и $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$ от 1 до 2,5 изменение $2xJ_{As_2}/J_{Ga}$

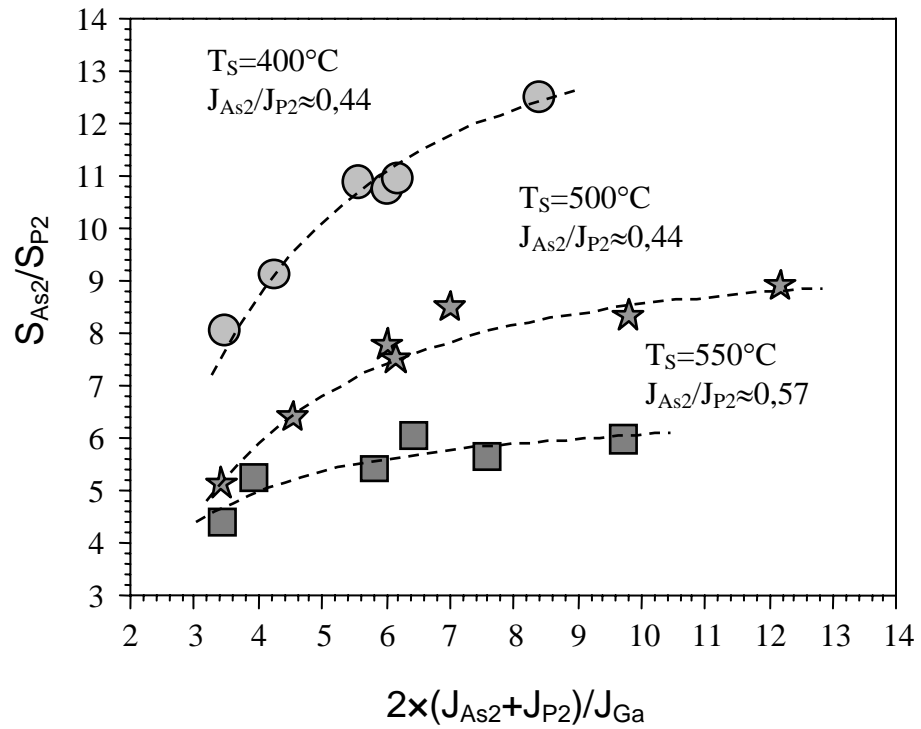


Рис.23. Зависимость S_{As2}/S_{P2} от $2x(J_{As2}+J_{P2})/J_{Ga}$ при МЛЭ твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} . $J_{As2}/J_{P2}=\text{const}$ и $J_{Ga}=6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Кружки соответствуют $T_S=400^\circ C$, звёздочки - $T_S=500^\circ C$, квадраты - $T_S=550^\circ C$.

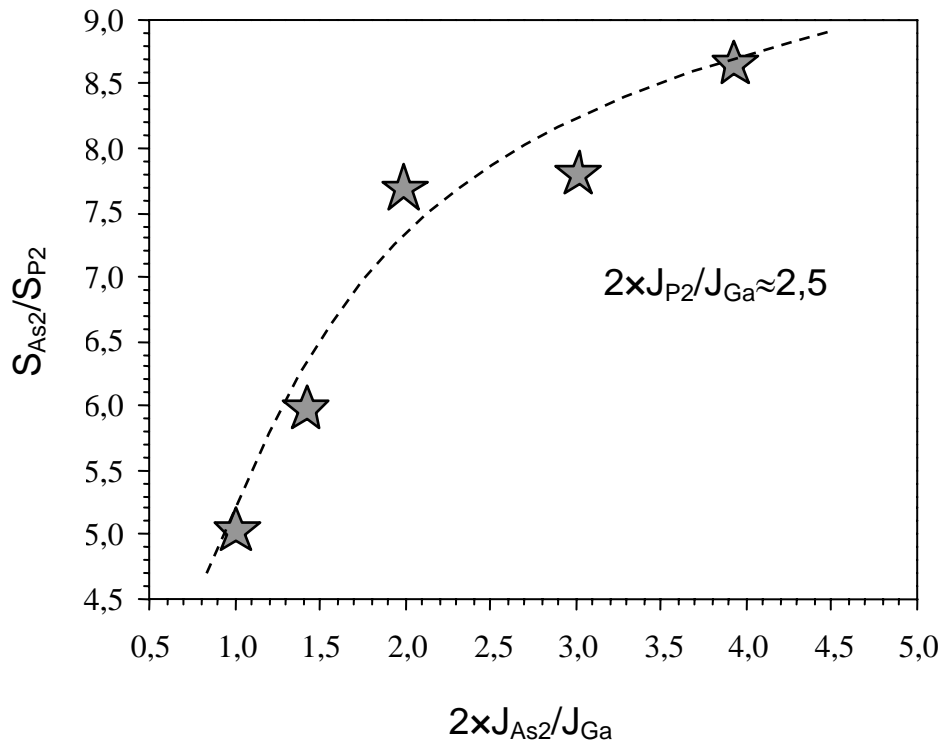


Рис.24. Зависимость S_{As2}/S_{P2} от $2xJ_{As2}/J_{Ga}$ при МЛЭ твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} .

$2xJ_{P2}/J_{Ga} \approx 2,5$, $J_{Ga} = 6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T_S = 500^\circ \text{C}$.

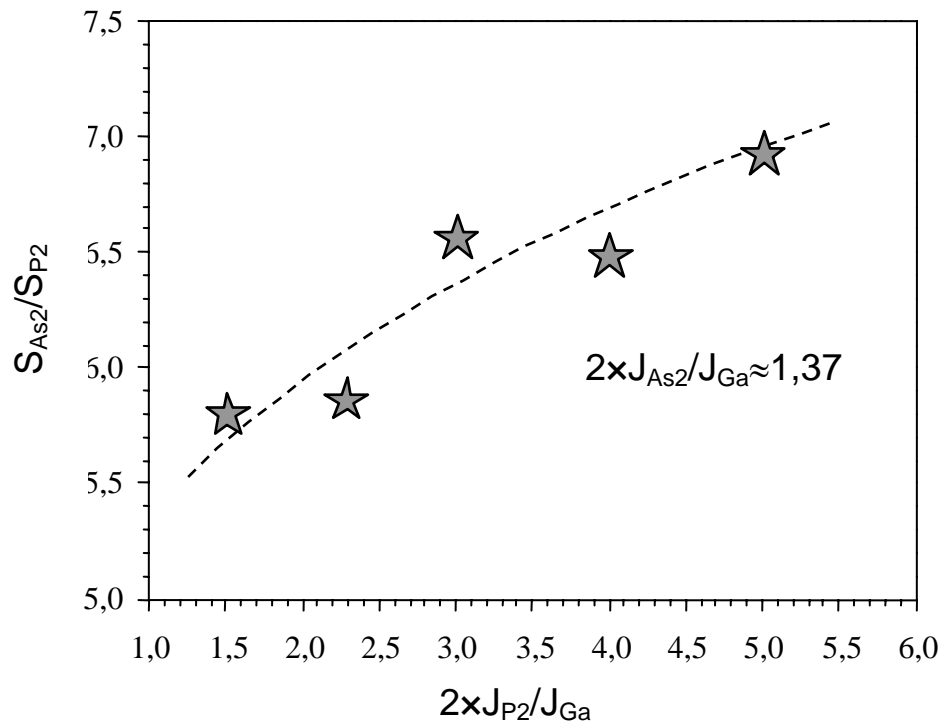


Рис.25. Зависимость S_{As2}/S_{P2} от $2xJ_{P2}/J_{Ga}$ при МЛЭ твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} .

$2xJ_{As2}/J_{Ga} \approx 1,37$, $J_{Ga} = 6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $T_S = 500^\circ\text{C}$.

оказывает значительно большее воздействие на S_{As_2}/S_{P_2} по сравнению с $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$.

Сравнительный анализ зависимостей, приведённых на рис. 23, 24 и 25, показал, что при $T_S=500^\circ\text{C}$ и $J_{Ga} \approx 6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ поведение отношения S_{As_2}/S_{P_2} удовлетворительно описывается выражением:

$$\begin{aligned} \left(\frac{S_{As_2}}{S_{P_2}}\right)_{500^\circ\text{C}} &= a - b \times \exp\left(-\frac{2 \times J_{As_2}}{J_{Ga} \times c}\right); \\ a &= 8,98 + 0,03 \times \frac{2 \times J_{P_2}}{J_{Ga}}; \\ b &= 2,06 + 13,25 \times \exp\left(-\frac{2 \times J_{P_2}}{4,21 \times J_{Ga}}\right); \\ c &= 0,98 + 0,08 \times \frac{2 \times J_{P_2}}{J_{Ga}}. \end{aligned} \quad (31)$$

Численные значения коэффициентов, входящих в выражение (31), были найдены путём подгонки расчётных значений S_{As_2}/S_{P_2} к экспериментальным значениям, полученным при $T_S=500^\circ\text{C}$ и $J_{Ga}=6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Выражение (31) не раскрывает физической природы связи отношения S_{As_2}/S_{P_2} с условиями роста, но позволяет находить значение S_{As_2}/S_{P_2} по известным значениям $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$ и $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ при $T_S=500^\circ\text{C}$. Как показали дальнейшие исследования, область применимости приближения (31) имеет ограничение по скорости роста (по J_{Ga}).

На рис. 26 изображена трёхмерная зависимость S_{As_2}/S_{P_2} от $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ и $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$, построенная в приближении (31). Двумерные зависимости S_{As_2}/S_{P_2} от $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ и $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$, обозначенные на рис. 24 и 25 пунктиром, соответствуют линиям пересечения поверхности R с плоскостями, параллельными координатным плоскостям OXZ и OYZ . Из рассмотрения рис. 23, 24, 25, 26 следует, что S_{As_2}/S_{P_2} растёт как с ростом $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$, так и с ростом $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$. Изменение $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ оказывает более существенное влияние на S_{As_2}/S_{P_2} , чем изменение $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$, что качественно соотносится с данными работы [2]. Существует область значений $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ и $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$,

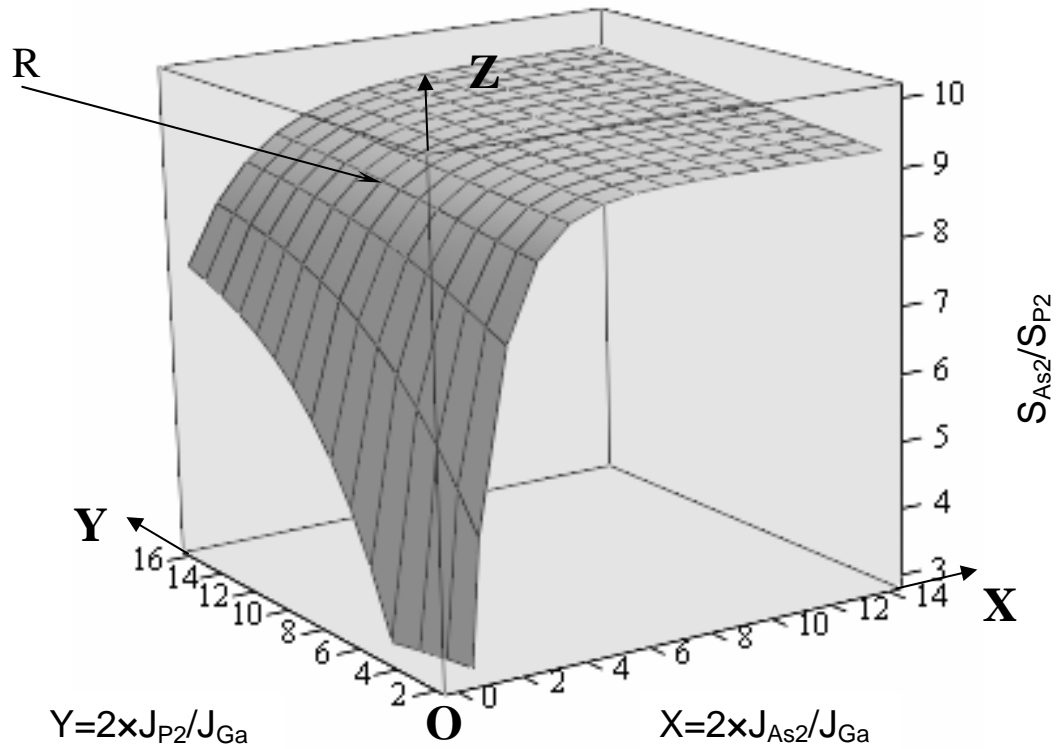


Рис.26. Трёхмерная зависимость S_{As2}/S_{P2} от $2 \times J_{As2}/J_{Ga}$ и $2 \times J_{P2}/J_{Ga}$ при МЛЭ твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} , построенная с использованием приближения (31).

в которой S_{As_2}/S_{P_2} слабо зависит от величины и соотношения молекулярных потоков. При $T_s=500^\circ C$ такой эффект наблюдается, когда $2 \times J_{As_2}/J_{Ga} > 6$.

Зная S_{As_2}/S_{P_2} , J_{As_2} и J_{P_2} , по формуле (1) можно вычислить значение x в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x} . В таблице 2 приведены значения S_{As_2}/S_{P_2} , рассчитанные с помощью выражения (31). В верхнем левом углу таблицы ячейки не заполнены, так как соответствующие им условия роста находятся в области структурной перестройки поверхности. В таблице 3 приведены измеренные и вычисленные значения доли фосфора в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x} для образцов, выращенных при $T_s=500^\circ C$ и $J_{Ga}=6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. С помощью приближения (31) и равенства (1) возможно решение и обратной задачи - по заданному значению x найти значения $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ и $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$, соответствующие требуемым условиям роста.

Изложенное выше позволяет предполагать, что снижение плотности потока Ga должно приводить к росту отношения S_{As_2}/S_{P_2} , так как при этом растут отношения $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ и $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$. Литературных данных по влиянию величины J_{Ga} на состав GaP_xAs_{1-x} при МЛЭ из твердотельных источников найдено не было. С целью определения характера зависимости состава твёрдого раствора от J_{Ga} был выращен ряд образцов при $T_s=500^\circ C$ и $J_{As_2}/J_{P_2} \approx 0,63$. Плотность потока галлия менялась от $1,5 \times 10^{14}$ до $1,5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Слои выращивались на подложках GaAs(001). Состав слоёв определялся по рентгеновским кривым качания. На рис. 27 представлены экспериментальные данные по зависимости S_{As_2}/S_{P_2} от J_{Ga} (кружки) и зависимость S_{As_2}/S_{P_2} от J_{Ga} , построенная в приближении (31) (пунктирная линия). Видно, что в рассмотренном диапазоне значений J_{Ga} отношение S_{As_2}/S_{P_2} меняется немонотонно. Точка изменения характера зависимости соответствует плотности потока галлия $\approx 4,5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Уменьшение отношения S_{As_2}/S_{P_2} при понижении плотности потока галлия ниже некоторого порога выглядит неожиданным. В таблице 4 приведены

Таблица 2. Значения отношения S_{As_2}/S_{P_2} при МЛЭ GaP_xAs_{1-x} для $J_{Ga}=6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ и $T_S \approx 500^\circ\text{C}$, полученные в приближении (31).

$2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$	$2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0,25			2,13	3,21	4,05	4,76	5,39	5,73	6,05	6,41	6,62	6,86	7,05	7,2	7,31	7,41
0,5			3,42	4,24	4,9	5,46	5,96	6,23	6,5	6,79	6,96	7,17	7,32	7,45	7,54	7,63
0,75		3,75	4,47	5,1	5,6	6,05	6,45	6,67	6,89	7,12	7,26	7,44	7,57	7,67	7,75	7,83
1		4,79	5,33	5,81	6,19	6,54	6,87	7,04	7,22	7,41	7,53	7,67	7,78	7,87	7,94	8
1,25	5,13	5,63	6,03	6,39	6,69	6,96	7,22	7,35	7,51	7,66	7,75	7,88	7,97	8,05	8,1	8,16
1,5	5,94	6,3	6,6	6,87	7,1	7,31	7,52	7,63	7,76	7,87	7,95	8,06	8,14	8,2	8,25	8,3
1,75	6,58	6,84	7,06	7,26	7,44	7,61	7,77	7,86	7,97	8,06	8,13	8,22	8,28	8,34	8,38	8,42
2	7,09	7,27	7,44	7,59	7,72	7,85	7,99	8,06	8,15	8,23	8,28	8,35	8,41	8,46	8,5	8,53
2,25	7,49	7,62	7,74	7,86	7,96	8,06	8,17	8,23	8,31	8,37	8,41	8,48	8,53	8,57	8,6	8,63
2,5	7,81	7,89	7,99	8,08	8,16	8,24	8,33	8,37	8,45	8,49	8,53	8,58	8,63	8,67	8,69	8,72
2,75	8,06	8,12	8,2	8,26	8,32	8,39	8,46	8,5	8,56	8,6	8,63	8,68	8,72	8,75	8,78	8,8
3	8,25	8,3	8,36	8,41	8,46	8,51	8,57	8,6	8,66	8,69	8,72	8,76	8,8	8,83	8,85	8,87
3,25	8,41	8,44	8,5	8,54	8,57	8,62	8,67	8,69	8,75	8,77	8,8	8,83	8,87	8,89	8,92	8,94
3,5	8,53	8,56	8,61	8,64	8,67	8,71	8,75	8,77	8,82	8,84	8,86	8,9	8,93	8,95	8,97	9
3,75	8,63	8,65	8,7	8,72	8,75	8,78	8,82	8,84	8,88	8,9	8,92	8,95	8,98	9,01	9,03	9,05
4	8,71	8,72	8,77	8,79	8,81	8,84	8,88	8,9	8,94	8,95	8,97	9	9,03	9,05	9,07	9,09
4,25	8,77	8,78	8,83	8,85	8,87	8,9	8,93	8,95	8,98	9	9,02	9,05	9,07	9,09	9,11	9,13
4,5	8,82	8,83	8,88	8,9	8,92	8,94	8,97	8,99	9,02	9,04	9,06	9,08	9,11	9,13	9,15	9,17
4,75	8,85	8,87	8,91	8,93	8,95	8,98	9,01	9,02	9,06	9,07	9,09	9,12	9,14	9,16	9,18	9,2
5	8,88	8,9	8,95	8,97	8,99	9,01	9,04	9,05	9,09	9,1	9,12	9,15	9,17	9,19	9,21	9,23

Таблица 3. Измеренные и вычисленные значения доли фосфора в плёнках твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, выращенных при $J_{\text{Ga}}=6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ и $T_S=500^\circ\text{C}$. Вычисленные значения получены с помощью выражений (31) и (1) по известным из эксперимента значениям J_{As2} и J_{P2} .

Доля фосфора в твёрдом растворе		$\frac{x_e - x_u}{x_u} \times 100$ %
измеренное значение $x_{\text{и}}$	вычисленное значение $x_{\text{в}}$	
0,4	0,35	-12,5
0,19	0,19	0
0,21	0,21	0
0,22	0,19	-13,64
0,22	0,21	-4,55
0,38	0,37	-2,63
0,33	0,3	-9,09
0,23	0,2	-13,04
0,24	0,22	-8,33
0,35	0,36	2,86
0,22	0,21	-4,55
0,24	0,2	-16,67
0,15	0,17	13,33
0,21	0,21	0
0,25	0,25	0

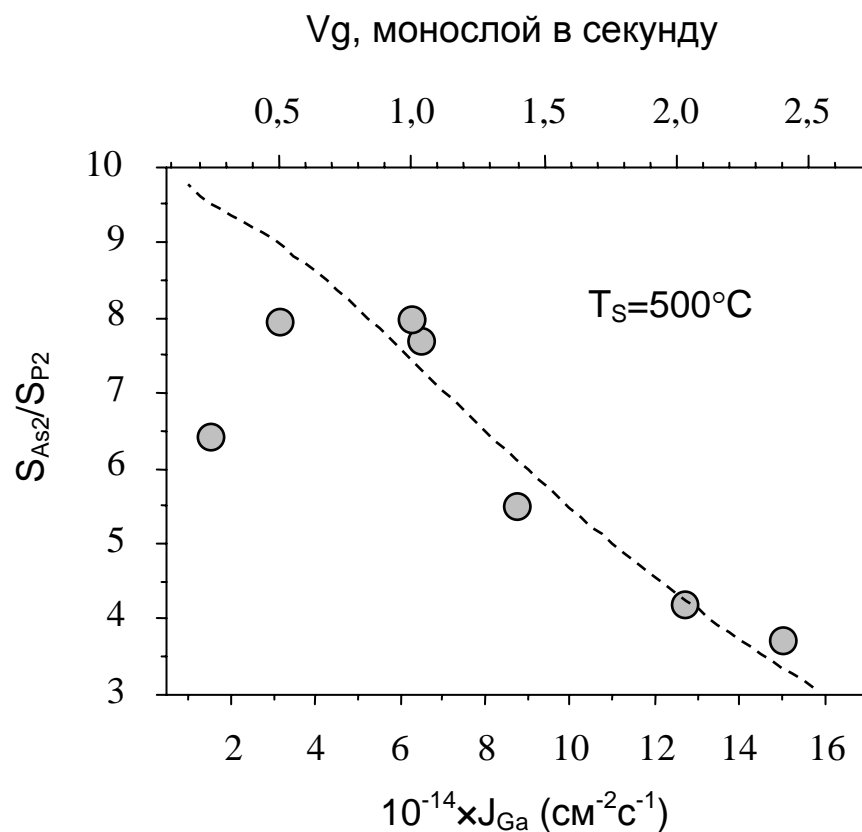


Рис.27. Зависимость S_{As2}/S_{P2} от J_{Ga} (и скорости роста V_g , соответствующей плотности потока J_{Ga}) при МЛЭ твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} .

Кружки – экспериментальные данные.

Пунктир – зависимость S_{As2}/S_{P2} от J_{Ga} , построенная в приближении (31) при $J_{As2}/J_{P2}=0,63$ и $J_{P2}=1,9 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Таблица 4. Зависимость доли фосфора в твёрдом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ от плотности потока галлия J_{Ga} . $J_{\text{As}_2}/J_{\text{P}_2}=\text{const}$, $T_S=500^\circ\text{C}$.

J_{Ga} $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	Доля фосфора в твёрдом растворе		$\frac{x_e - x_u}{x_u} \times 100$ %
	измеренное значение $x_{\text{и}}$	вычисленное значение $x_{\text{в}}$	
$1,56 \times 10^{15}$	0,35	0,37	5,7
$1,27 \times 10^{15}$	0,28	0,3	7,1
$8,76 \times 10^{14}$	0,25	0,22	-1,2
$6,5 \times 10^{14}$	0,14	0,15	7,1
$6,26 \times 10^{14}$	0,22	0,24	9,1
$3,16 \times 10^{14}$	0,2	0,16	-20
$1,57 \times 10^{14}$	0,23	0,17	-26

измеренные и вычисленные значения доли фосфора в твёрдом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$, полученном нами при разных скоростях роста. Вычисление x проводилось с помощью выражения (31) и равенства (1). При $J_{\text{Ga}} \geq 6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ($V_g \geq \sim 0,96 \text{ МС/с}$) вычисленные значения x близки к измеренным. Использование приближения (31) в области низких скоростей роста даёт неудовлетворительный результат при оценке значения $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ (см. пунктирную линию на рис. 27).

3.3. Влияние T_S на отношение $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ при МЛЭ твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}(001)$.

При анализе литературных данных о влиянии температуры роста на состав твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ возникает проблема согласования между собой результатов измерения T_S , приведённых в работах разных авторов. Во многих случаях решить эту задачу с желаемой степенью достоверности не удаётся. Поэтому мы провели эксперименты, направленные на уточнение характера влияния температуры роста на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$. С этой целью была выращена серия образцов с одиночными слоями твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ при разных значениях T_S из диапазона от 400°C до 600°C . Плотность потока галлия составляла $6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Плёнки выращивались на подложках $\text{GaAs}(001)$. Доля фосфора в твёрдом растворе определялась по рентгеновским кривым качания. Полученные данные были разбиты на три группы, отличающиеся средним значением отношения $2 \times J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}}$. Отношение $J_{\text{As}_2}/J_{\text{P}_2}$ внутри каждой группы менялось незначительно. На рис. 28 приведены полученные зависимости отношения $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ от T_S . Символами обозначены значения, найденные на основе экспериментальных данных (кружки, квадраты и треугольники). Для приближённого описания экспериментальных значений $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ использовались зависимости S_{As_2} и S_{P_2} от T_S , аппроксимированные полиномами 2 степени (пунктирные линии). Из рассмотрения

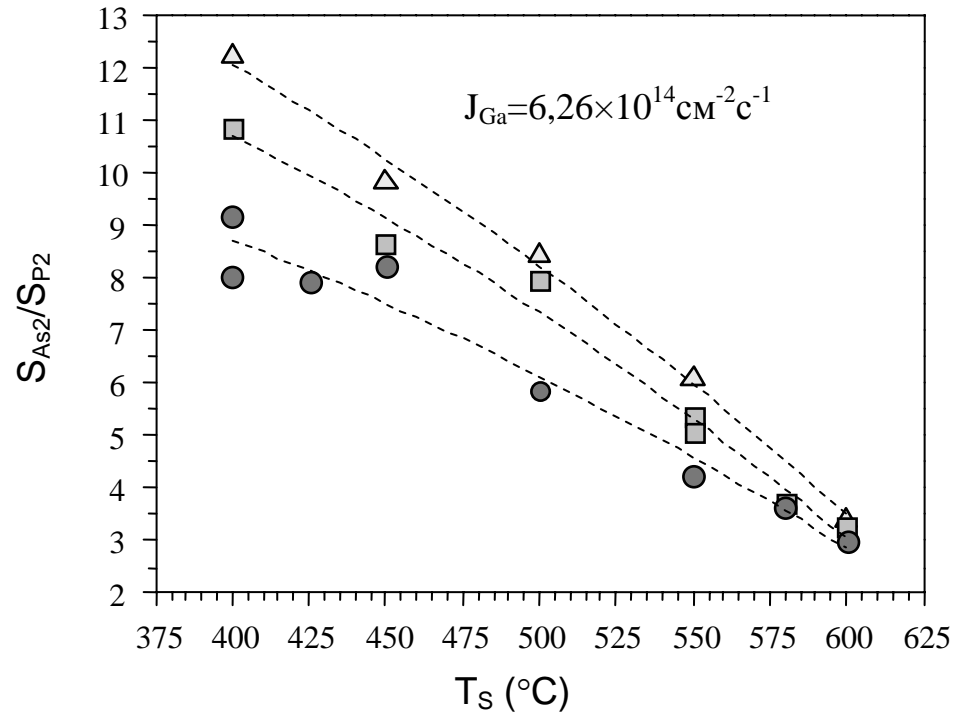


Рис.28. Зависимость отношения S_{As2}/S_{P2} от T_S при МЛЭ
твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} .

Кружки - данные, полученные при $- 2 \times J_{As2}/J_{Ga} \approx 1,35$.

Квадраты - $2 \times J_{As2}/J_{Ga} \approx 1,6$

Треугольники - $2 \times J_{As2}/J_{Ga} \approx 2,2$.

представленных графиков следует, что с повышением T_S , относительная эффективность встраивания мышьяка падает. По мере снижения $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$, температурная зависимость S_{As_2}/S_{P_2} становится слабее. Полученные результаты находятся в видимом противоречии с результатами работ Матсуми и Гонды [68, 69]. В этих работах рост температуры подложки приводил к росту отношения S_{As_4}/S_{P_4} (при эпитаксии твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} из потоков As_4 и P_4). Это может быть связано с низкой скоростью роста, при которой выращивались слои в работах [68, 69] (см. п. 3.7).

На рис. 29 представлена зависимость доли фосфора x в твёрдом растворе GaP_xAs_{1-x} от T_S . Как следует из рассмотрения зависимости, в области низких значений T_S x относительно слабо меняется с повышением температуры роста. При $500^\circ C < T_S < 580^\circ C$ температура роста оказывает существенное влияние на долю фосфора в твёрдом растворе. В области T_S выше $580^\circ C$ влияние температуры подложки на состав твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} снова ослабевает. Полученная температурная зависимость x находится в качественном согласии с результатами, представленными в работе Лианга и Ту [89].

Полученные данные, позволили построить эмпирическое выражение для оценки влияния T_S на состав твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} , если известно значение $(S_{As_2}/S_{P_2})_{500^\circ C}$ (см. выражение (31)). Для этого был проведён анализ аппроксимированных зависимостей S_{As_2}/S_{P_2} от T_S (рис. 28). Анализ показал, что значения параметра q , описываемого выражением вида:

$$q = \frac{\frac{S_{As_2}}{S_{P_2}} - \left(\frac{S_{As_2}}{S_{P_2}}\right)_{600^\circ C}}{\left(\frac{S_{As_2}}{S_{P_2}}\right)_{400^\circ C} - \left(\frac{S_{As_2}}{S_{P_2}}\right)_{600^\circ C}}, \quad (32)$$

совпадают с хорошей точностью для всех зависимостей, полученных в диапазоне значений $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ от 1,35 до 2,2 (см. рис. 30). На рис. 30

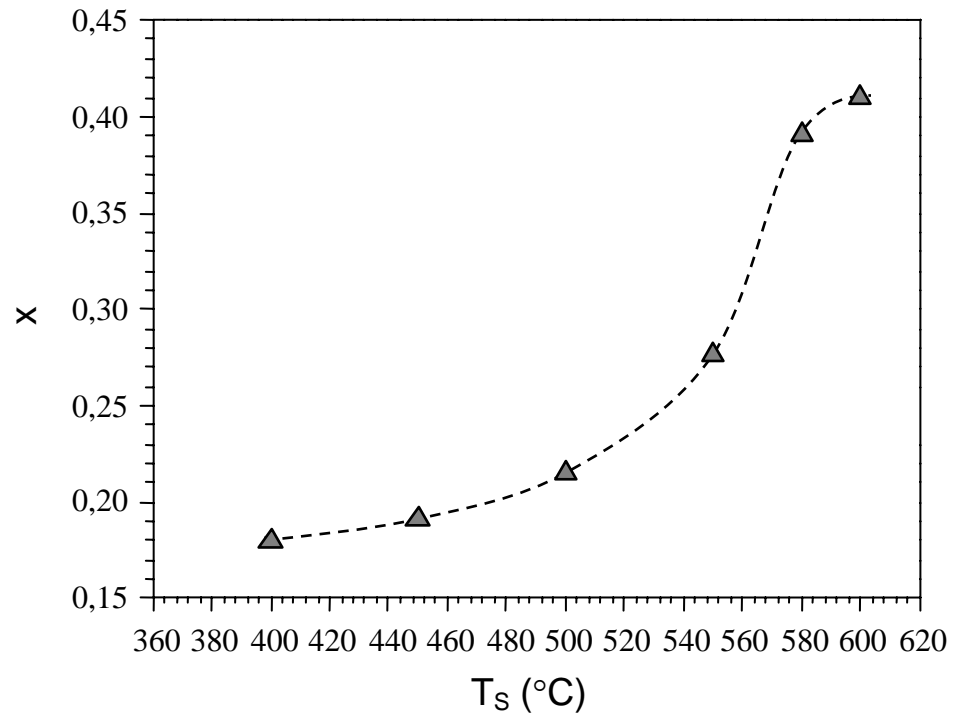


Рис.29. Зависимость доли фосфора x в твёрдом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ от T_s . Данные получены при $J_{\text{Ga}}=6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}} \approx 1,6$ и $J_{\text{As}_2}/J_{\text{P}_2} \approx 0,44$. Пунктирная линия нанесена для облегчения восприятия рисунка.

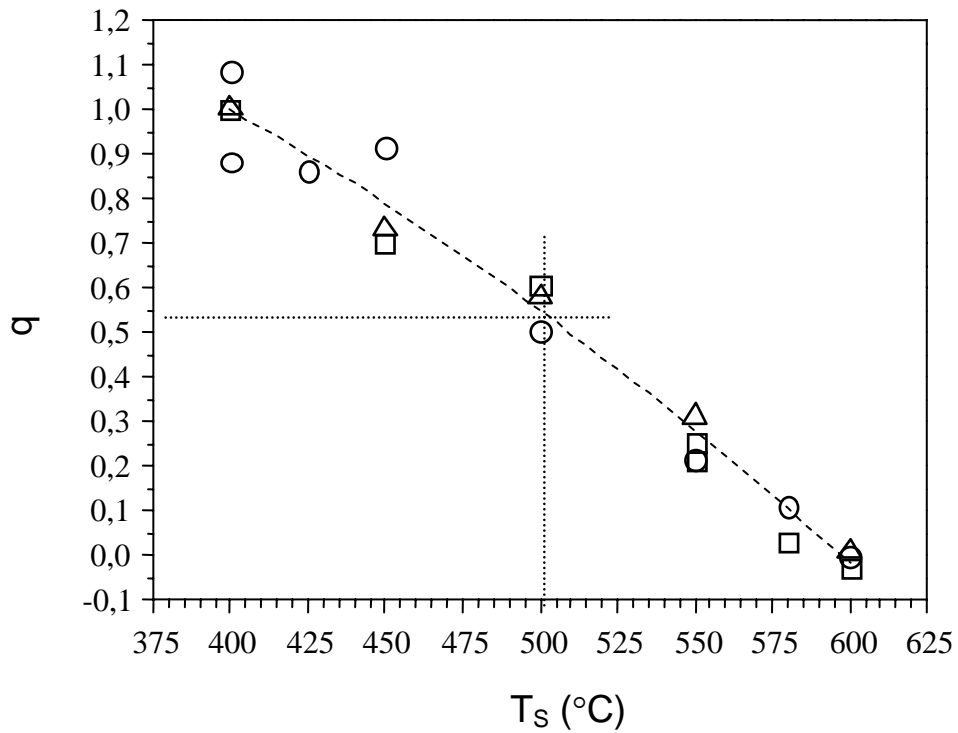


Рис.30. Зависимость q (см. выражение (32)) от T_s .

Кружки – значения, рассчитанные на основе экспериментальных данных при $2 \times J_{As_2}/J_{Ga} \approx 1,35$.

Треугольники - $2 \times J_{As_2}/J_{Ga} \approx 2,2$.

Квадраты - $2 \times J_{As_2}/J_{Ga} \approx 1,6$.

Пунктирная линия – значения, полученные на основе аппроксимированных зависимостей S_{As_2}/S_{P_2} от T_s

видно, что при $T_S=500^\circ\text{C}$ $q_{500^\circ\text{C}}\approx 0,53$. Значение $(S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2})_{600^\circ\text{C}}$ можно принять равным 3,25 для всех зависимостей $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ от T_S из диапазона значений $2 \times J_{\text{As}_2}/J_{\text{Ga}}$ от 1,35 до 2,2 (см. рис. 28). Если известно значение $(S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2})_{500^\circ\text{C}}$, то можно найти значение $(S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2})_{400^\circ\text{C}}$:

$$\left(\frac{S_{\text{As}_2}}{S_{\text{P}_2}}\right)_{400^\circ\text{C}} = \frac{\left(\frac{S_{\text{As}_2}}{S_{\text{P}_2}}\right)_{500^\circ\text{C}} - \left(\frac{S_{\text{As}_2}}{S_{\text{P}_2}}\right)_{600^\circ\text{C}}}{q_{500^\circ\text{C}}} + \left(\frac{S_{\text{As}_2}}{S_{\text{P}_2}}\right)_{600^\circ\text{C}}. \quad (33)$$

Если известны $(S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2})_{400^\circ\text{C}}$, $(S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2})_{600^\circ\text{C}}$ и q , то из равенства (32) можно найти значение $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ для любой температуры из диапазона от 400°C до 600°C . Выражение для расчёта q имеет вид:

$$q = 1,65 + 6,78 \cdot 10^{-4} \times T_S - 5,76 \times 10^{-6} \times T_S^2. \quad (34)$$

Выражения (31) – (34) не отражают физической природы связи отношения $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ с условиями роста, но позволяют (в сочетании с выражением (1)) проводить оценочные расчёты состава твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ по известным значениям J_{As_2} , J_{P_2} , J_{Ga} и T_S в достаточно широком диапазоне условий роста. Это облегчает задачу экспериментального подбора потоков мышьяка и фосфора для получения заданной доли фосфора x .

3.4. Влияние состава твёрдого раствора $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ в подрешётке элементов III группы на отношение $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$.

В работе [82] Хау и Ту предложили способ *in situ* контроля доли мышьяка в твёрдых растворах $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ при МЛЭ из газовых МИ мышьяка и фосфора и твердотельных МИ In и Ga. Авторы показали, что если скорость роста InAs, измеренная в условиях избытка атомов In, меньше скорости роста твёрдого раствора $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$, измеренной в нормальных для МЛЭ условиях (при том же значении расхода AsH_3), то доля мышьяка в плёнке $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ будет прямо пропорциональна отношению скорости роста InAs (в условиях избытка атомов индия) к скорости роста

твёрдого раствора. Это правило выполняется, если расход PH_3 превышает расход AsH_3 не более чем в 4-5 раз. Аналогичная зависимость имеет место и в случае твёрдых растворов $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ с долей галлия не более 0,35. Полученные авторами [82] данные свидетельствуют о том, что в рассмотренных ростовых условиях поток фосфора практически не оказывает влияния на коэффициент встраивания мышьяка, в то время как увеличение потока мышьяка ведёт к уменьшению коэффициента встраивания фосфора. Действительно, скорость роста InAs ($V_{e\text{InAs}}$) в условиях избытка атомов индия прямо пропорциональна плотности потока мышьяка:

$$V_{e\text{InAs}} = a \times J_{\text{As}_2}, \quad (35)$$

где a – коэффициент пропорциональности, зависящий от структуры поверхности и T_S . Согласно данным [82], доля мышьяка (1-х) в твёрдом растворе $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ будет равна:

$$1 - x = b \times \frac{V_{e\text{InAs}}}{V_{\text{InPAs}}}, \quad (36)$$

где b – коэффициент пропорциональности, а V_{InPAs} – скорость роста твёрдого раствора в нормальных условиях. Предполагается, что $b = \text{const}$. В нормальных для МЛЭ условиях скорость роста твёрдого раствора прямо пропорциональна плотности потока In :

$$V_{\text{InPAs}} = c \times J_{\text{In}}, \quad (37)$$

где c – постоянная величина. Доля мышьяка в твёрдом растворе равна:

$$1 - x = \frac{2 \times J_{\text{As}_2} \times S_{\text{As}_2}}{J_{\text{In}}}. \quad (38)$$

Тогда, согласно (35) – (38):

$$S_{\text{As}_2} = 0,5 \times \frac{b \times a}{c} \quad (39)$$

Если a , b и c – постоянные величины, то $S_{\text{As}_2} = \text{const}$. Из определения коэффициентов встраивания мышьяка и фосфора следует, что:

$$1 - x = \frac{J_{As_2} \times S_{As_2}}{J_{As_2} \times S_{As_2} + J_{P_2} \times S_{P_2}} \quad (40)$$

Тогда, с учётом (38):

$$S_{P_2} = \frac{0,5 \times J_{In} - J_{As_2} \times S_{As_2}}{J_{P_2}} \quad (41)$$

Из (41) следует, что S_{P_2} линейно зависит от J_{As_2} (при условии неизменности S_{As_2}) и обратно пропорционален J_{P_2} . Тогда, согласно (40) и (41), состав твёрдого раствора (в рассмотренных условиях роста) не зависит от плотности потока фосфора, так как $J_{P_2} \times S_{P_2} = const$ при $J_{As_2} = const$.

С целью уточнения поведения отношения S_{As_2}/S_{P_2} при МЛЭ твёрдого раствора InP_xAs_{1-x} из твердотельных источников потоков молекул As_2 и P_2 нами была выращена серия структур с одиночными слоями InP_xAs_{1-x} толщиной 0,2 мкм. От образца к образцу плотность потока мышьяка повышалась по линейному закону (от $3,1 \times 10^{14}$ до $1,3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$), а плотность потока фосфора снижалась по линейному закону (от $2,5 \times 10^{15}$ до $6,6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$). Плёнки твёрдого раствора выращивались на подложках $InP(001)$ при $T_S = 350^\circ \text{C}$ и $J_{In} = 5,4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Используемый поток индия соответствует $V_g \approx 1 \text{ МС/с}$ при гомоэпитаксиальном росте на $InAs(001)$. Состав слоёв в твёрдом растворе определялся по рентгеновским кривым качания. На рис. 31 приведена зависимость доли мышьяка в твёрдом растворе InP_xAs_{1-x} , от отношения $2 \times J_{As_2}/J_{In}$. Из представленной зависимости следует, что если $2 \times J_{As_2}/J_{In} < 1$, то доля мышьяка в твёрдом растворе почти линейно зависит от $2 \times J_{As_2}/J_{In}$ (см. пунктирную линию). Полученные нами данные качественно совпадают с данными работы [82]. На рис. 32 показано, как связаны коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора с отношением $2 \times J_{As_2}/J_{In}$. Из представленной зависимости следует, что при $2 \times J_{As_2}/J_{In} < 1$ коэффициент встраивания мышьяка меняется слабо и приблизительно равен 0,92. Это хорошо соотносится с данными, полученными из анализа ФД поверхности $InAs(001)$ (при $T_S = 350^\circ \text{C}$ и

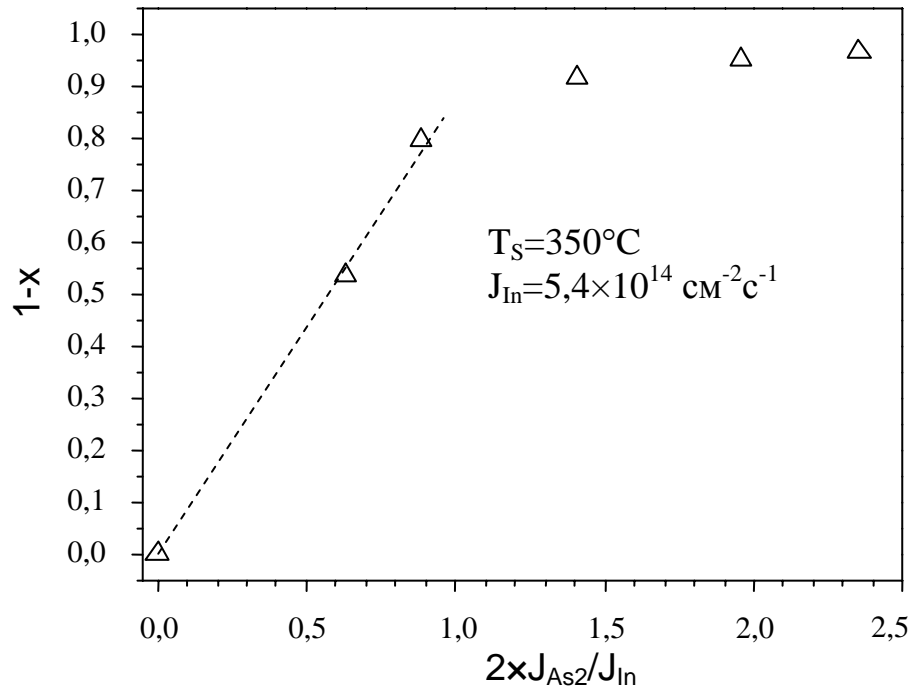


Рис.31. Зависимость доли мышьяка в твёрдом растворе $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ от отношения $2xJ_{As2}/J_{In}$. Треугольники – экспериментальные данные.

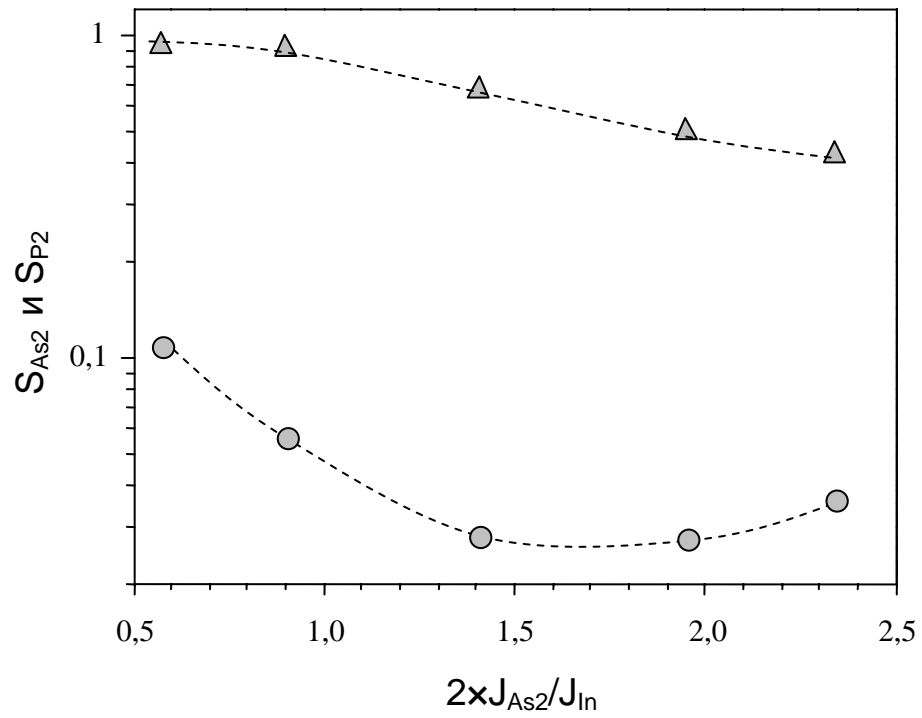


Рис.32. Зависимость S_{As2} (треугольники) и S_{P2} (кружки) от $2 \times J_{As2} / J_{In}$ при МЛЭ твёрдого раствора InP_xAs_{1-x} . Пунктирные линии нанесены для облегчения восприятия рисунка.

$2 \times J_{As_2} / J_{In} \geq 1$ коэффициент встраивания мышьяка близок к 0,9). С дальнейшим ростом плотности потока мышьяка значение S_{As_2} падает (см. рис. 32). Поведение S_{P_2} отличается от поведения S_{As_2} . С ростом отношения $2 \times J_{As_2} / J_{In}$ значение S_{P_2} сначала падает, а затем растёт. Рост S_{P_2} обусловлен снижением плотности молекулярного потока фосфора.

На рис. 33(а) приведены экспериментальные значения S_{As_2} / S_{P_2} в зависимости от $2 \times J_{As_2} / J_{In}$ и $2 \times J_{P_2} / J_{In}$. Кружки на графике лежат вблизи линии пересечения поверхности, заданной совокупностью значений S_{As_2} / S_{P_2} , с плоскостью P , перпендикулярной координатной плоскости OXY . Положение плоскости P задано законами изменения потоков мышьяка и фосфора в эксперименте. Видно, что линия пересечения, вероятно, имеет максимум. В эквивалентных условиях роста твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} отношение S_{As_2} / S_{P_2} ведёт себя иначе (см. рис. 33 (б)).

Как и в случае GaP_xAs_{1-x} эффективность встраивания мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдого раствора InP_xAs_{1-x} зависит от температуры подложки. На рис. 34 представлена зависимость доли мышьяка в твёрдом растворе InP_xAs_{1-x} от отношения $2 \times J_{As_2} / J_{In}$, полученная для серии образцов, выращенных при $T_s = 420^\circ C$ (кружки). В качестве подложек использовался $GaAs(001)$. Состав слоёв в твёрдом растворе определялся по рентгеновским кривым качания. Из сравнения приведённой зависимости с зависимостью, полученной при $350^\circ C$ (треугольники), следует, что с повышением температуры подложки отношение коэффициентов встраивания мышьяка и фосфора снижается.

На рис. 35 представлена зависимость доли фосфора в твёрдом растворе AlP_xAs_{1-x} от отношения J_{As_2} / J_{P_2} . Серия образцов со слоями AlP_xAs_{1-x} была выращена при $T_s = 500^\circ C$ и $J_{Al} = 6,3 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Как и в случае с InP_xAs_{1-x} , от образца к образцу менялись и плотность потока мышьяка, и плотность потока фосфора. В качестве подложек использовался $GaAs(001)$. Состав слоёв определялся по рентгеновским кривым качания. Поведение состава твёрдого раствора

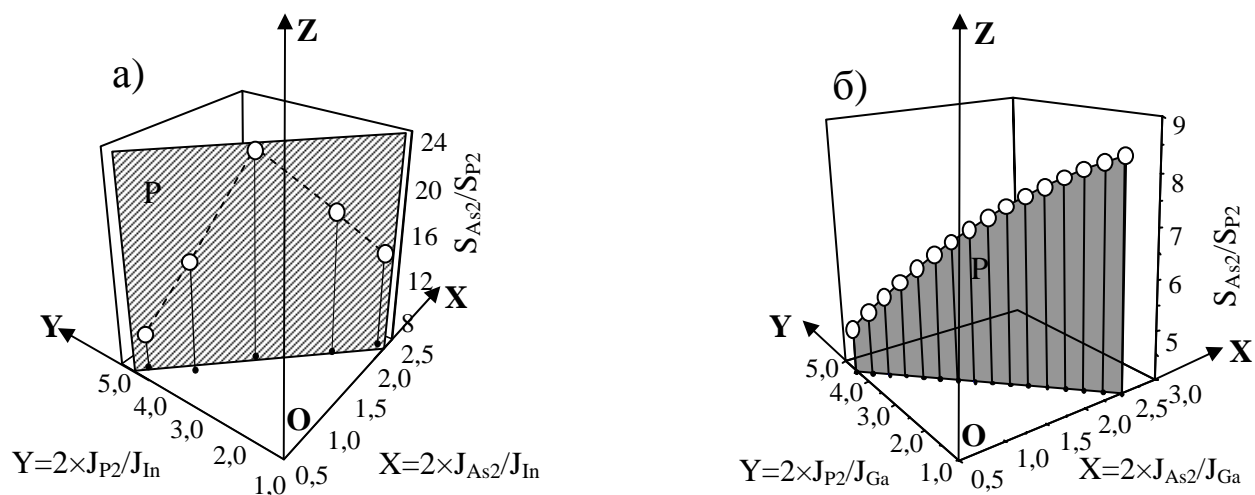


Рис.33.

а) Экспериментальная зависимость S_{As2}/S_{P2} от $2 \times J_{As2}/J_{In}$ и $2 \times J_{P2}/J_{In}$ при МЛЭ InP_xAs_{1-x} (кружки).

б) Зависимость S_{As2}/S_{P2} от $2 \times J_{As2}/J_{Ga}$ и $2 \times J_{P2}/J_{Ga}$ при МЛЭ GaP_xAs_{1-x} , построенная с использованием выражения (31) (кружки).

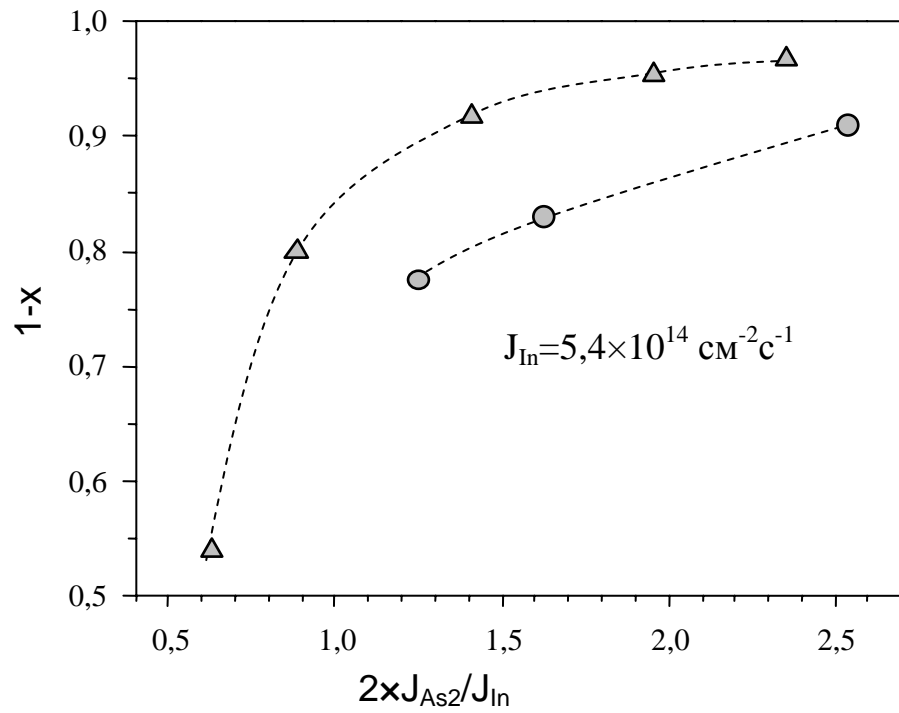


Рис.34. Зависимость доли мышьяка в твёрдом растворе $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$ от отношения $2xJ_{As2}/J_{In}$. Кружки – экспериментальные данные, для $T_s=420^\circ\text{C}$, треугольники – для $T_s=350^\circ\text{C}$. Пунктирные линии нанесены для облегчения восприятия рисунка.

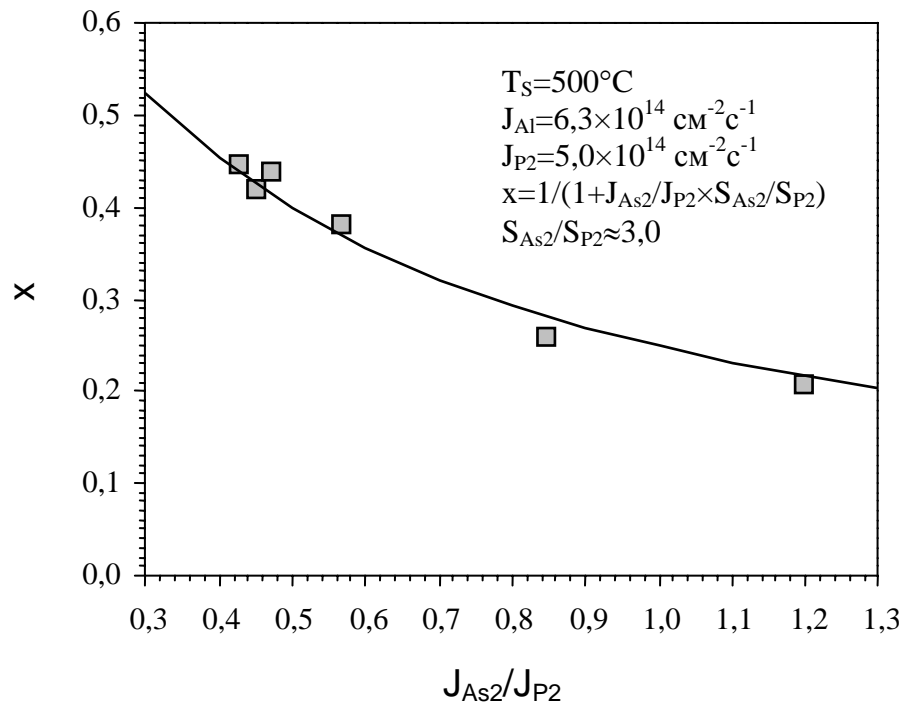


Рис.35. Зависимость доли фосфора x в твёрдом растворе $\text{AlP}_x\text{As}_{1-x}$ от отношения J_{As2}/J_{P2} . Квадраты – экспериментальные данные, сплошная линия - результат аппроксимации с использованием выражения (1).

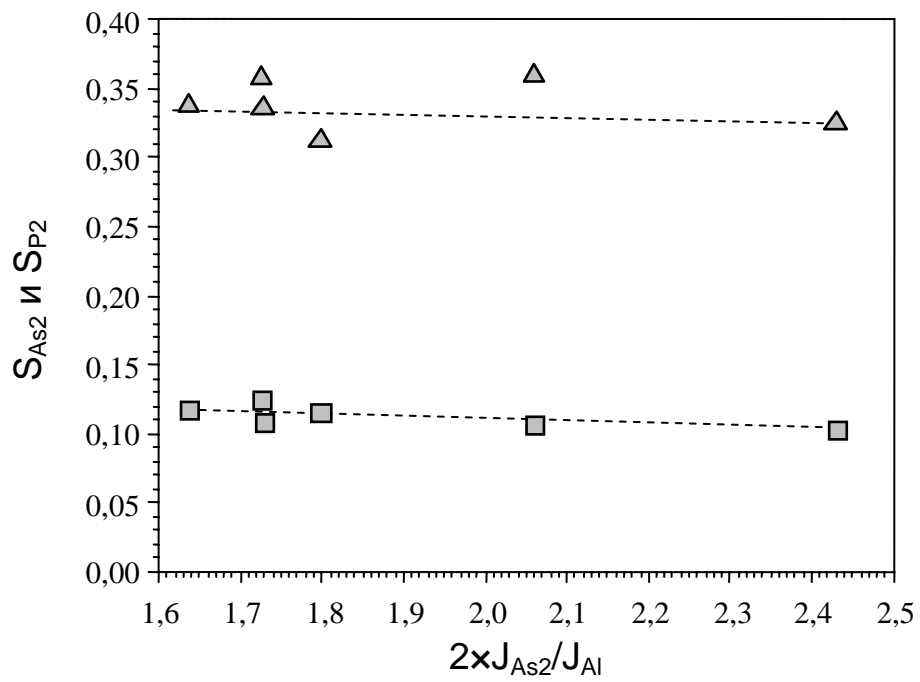


Рис.36. Зависимость S_{As2} (треугольники) и S_{P2} (квадратики) от $2 \times J_{As2} / J_{Al}$ при МЛЭ твёрдого раствора AlP_xAs_{1-x} . Пунктирные линии нанесены для облегчения восприятия рисунка.

удовлетворительно описывается выражением (1). На рис. 36 показано, как связаны коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора с $2 \times J_{As2}/J_{Al}$. Хорошо видно, что коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора слабо меняются с изменением $2 \times J_{As2}/J_{Al}$. Среднее значение $S_{As2}/S_{P2} \approx 3$.

Как было показано в пункте 3.1., значения отношения S_{As2}/S_{P2} для пар GaAs-GaP и InAs-InP, найденные по фазовым диаграммам поверхностей GaAs(001), GaP(001), InAs(001) и InP(001), существенно различаются. С увеличением порядкового номера элемента в подрешётке III группы отношение S_{As2}/S_{P2} возрастает. Сопоставление данных, полученных для разных твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, свидетельствует о том же. Сравнение отношений S_{As2}/S_{P2} при эпитаксии твёрдых растворов AlP_xAs_{1-x} , GaP_xAs_{1-x} и InP_xAs_{1-x} было проведено для следующих условий роста: $Vg \approx 1 \text{ МС/с}$ при гомоэпитаксиальном росте $A^{III}As$; $J_{As2}/J_{P2} \approx 1$; $2 < 2 \times J_{As2}/J_{III} < 3$; значения T_S выбраны на пологих участках динамических фазовых диаграмм поверхностей $A^{III}As(001)$ при $Vg \approx 1 \text{ МС/с}$. Получено, что в ряду AlP_xAs_{1-x} , GaP_xAs_{1-x} и InP_xAs_{1-x} отношение S_{As2}/S_{P2} принимает значения ~ 3 , ~ 7 и ~ 17 , соответственно.

3.5. Обсуждение полученных результатов.

Экспериментальное и теоретическое описание процесса роста твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ при МЛЭ являются актуальными задачами (см. главу 1). Основой развития теоретических представлений является их сопоставление с экспериментальными данными. Такой анализ даёт возможность уточнить детали уже созданных моделей роста, расширить рамки существующих взглядов на те или иные процессы, а также позволяет более точно ставить экспериментальные задачи.

Согласно существующим представлениям о процессе МЛЭ соединений $A^{III}B^V$ рост кристалла рассматривается как процесс разрастания двумерных островков роста и движения террас. В типичных для МЛЭ ростовых условиях поверхность террас и двумерных островков роста

реконструирована. Структура поверхности образована упорядоченно расположенными группами димеров элементов V группы и контролируется величиной молекулярных потоков и температурой подложки. Каждой структуре соответствует своя степень покрытия поверхности димерами элементов пятой группы (θ). При $\theta < 1$ структура поверхности представляет собой упорядоченно расположенные группы димеров, разделенные местами, свободными от них (например, ПС (2x4) GaAs(001)).

Сталкиваясь с поверхностью подложки, молекулы V группы переходят в физисорбированное состояние. Находясь в этом состоянии, молекулы мигрируют по поверхности, сохраняя свою "индивидуальность". Физисорбированные частицы либо десорбируются, либо хемосорбируются, либо, попав в излом ступени и распавшись, встраиваются в кристалл. Встроившиеся атомы участия в массопереносе больше не принимают. Хемосорбция молекул элементов V группы из физисорбированного состояния происходит на реконструированной поверхности террас и двумерных островков роста. Хемосорбированные димеры элементов V группы могут десорбироваться. Десорбция происходит в виде двухатомных молекул. Энергия активации десорбции димеров, образующих структуру поверхности (структурные димеры), выше энергии активации десорбции молекул, хемосорбированных на структурных димерах или между ними [56,59] (внеструктурные димеры). Хемосорбированные молекулы элементов V группы могут диффундировать по поверхности. Попадая в изломы ступеней, они распадаются и встраиваются в кристалл.

Встраивание атомов элементов III группы происходит тоже в изломы ступеней. В типичных для МЛЭ условиях роста десорбция атомов элементов III группы с поверхности пренебрежимо мала. Поэтому скорость роста кристалла определяется плотностью потока атомов элементов III группы. Плёнки, полученные в нормальных для МЛЭ условиях, содержат незначительное количество структурных дефектов и являются стехиометричными. Следовательно, дефицит катионов и

анионов на поверхности (по сравнению с объёмом), обусловленный как структурой поверхности, так и её дефектами, полностью компенсируется в областях роста, локализованных вдоль ступеней.

Итак, изломы ступеней захватывают мышьяк и фосфор как из физисорбированного, так и из хемосорбированного состояния. Следовательно, скорости встраивания мышьяка и фосфора будут определяться концентрациями молекул As_2 и P_2 в этих состояниях. Число центров хемосорбции на поверхности террас (островков роста) и центров встраивания на их краях ограничено. Это обуславливает взаимное влияние концентраций молекул мышьяка и фосфора в физисорбированном и хемосорбированном состояниях. Именно этой взаимозависимостью концентраций димеров мышьяка и фосфора в адсорбционных слоях обусловлен сложный характер поведения отношения S_{As_2}/S_{P_2} при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$.

Согласно экспериментальным данным, представленным в п. 3.2., при росте твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} отношение S_{As_2}/S_{P_2} растёт как с повышением J_{As_2} , так и с повышением J_{P_2} (при постоянных значениях T_S и J_{Ga}). При установившемся режиме роста средние значения концентраций физисорбированных молекул мышьяка (p_{As_2}) и фосфора (p_{P_2}), а также концентраций хемосорбированных молекул мышьяка (c_{As_2}) и фосфора (c_{P_2}) не меняются со временем. Если увеличить J_{As_2} , то это должно привести к росту p_{As_2} и c_{As_2} . В силу взаимозависимости концентраций молекул мышьяка и фосфора произойдёт изменение c_{P_2} и p_{P_2} . Чтобы выяснить характер этого изменения, выразим отношение коэффициентов встраивания мышьяка и фосфора через скорости встраивания элементов пятой группы. Коэффициенты встраивания мышьяка и фосфора можно приближенно представить в следующем виде:

$$S_{P_2} = \frac{p_{P_2} \times n_{iV} \times k_{ipP_2} + c_{P_2} \times n_{iV} \times k_{icP_2}}{J_{P_2}}$$

$$S_{As_2} = \frac{p_{As_2} \times n_{iV} \times k_{ipAs_2} + c_{As_2} \times n_{iV} \times k_{icAs_2}}{J_{As_2}}, \quad (42)$$

где n_{iV} – усредненная по поверхности концентрация центров встраивания элементов пятой группы, k_{ipAs_2} , k_{ipP_2} – эффективные константы скорости встраивания мышьяка и фосфора из физисорбированного состояния, k_{icAs_2} , k_{icP_2} – эффективные константы скорости встраивания мышьяка и фосфора из хемосорбированного состояния. Суммы, стоящие в числителях (42), представляют собой выражения для скоростей встраивания мышьяка ($J_{ipAs_2}+J_{icAs_2}$) и фосфора ($J_{ipP_2}+J_{icP_2}$) (см. рис. 37). Из (42) следует, что:

$$\frac{S_{As_2}}{S_{P_2}} = \frac{J_{P_2}}{J_{As_2}} \times \frac{p_{As_2} \times k_{ipAs_2} + c_{As_2} \times k_{icAs_2}}{p_{P_2} \times k_{ipP_2} + c_{P_2} \times k_{icP_2}}. \quad (43)$$

Согласно экспериментальным данным рост J_{As_2} вызывает увеличение значения отношения S_{As_2}/S_{P_2} и уменьшение значения коэффициента S_{As_2} (см., например, рис. 22). Следовательно, увеличение J_{As_2} должно вести к уменьшению суммы $p_{P_2} \times k_{ipP_2} + c_{P_2} \times k_{icP_2}$, т.е. к снижению скорости встраивания фосфора (см. выражение (43)). Такое поведение скорости встраивания фосфора обусловлено снижением c_{P_2} . Связывать это со снижением p_{P_2} нельзя, так как с ростом плотности потоков элементов пятой группы падает концентрация центров хемосорбции и центров встраивания, что должно приводить к росту p_{P_2} . Возрастание p_{P_2} не в состоянии компенсировать снижение c_{P_2} . Итак, увеличение J_{As_2} ведет к существенному снижению концентрации c_{P_2} . Этим обусловлено снижение скорости встраивания фосфора и рост отношения S_{As_2}/S_{P_2} .

В случае увеличения значения J_{P_2} отношение S_{As_2}/S_{P_2} также растёт (рис. 25). Это означает, что рост отношения $J_{P_2}/(p_{P_2} \times k_{ipP_2} + c_{P_2} \times k_{icP_2})$ не компенсируется уменьшением суммы $p_{As_2} \times k_{ipAs_2} + c_{As_2} \times k_{icAs_2}$. Т.е. изменение J_{P_2} оказывает меньшее воздействие на c_{As_2} , чем изменение

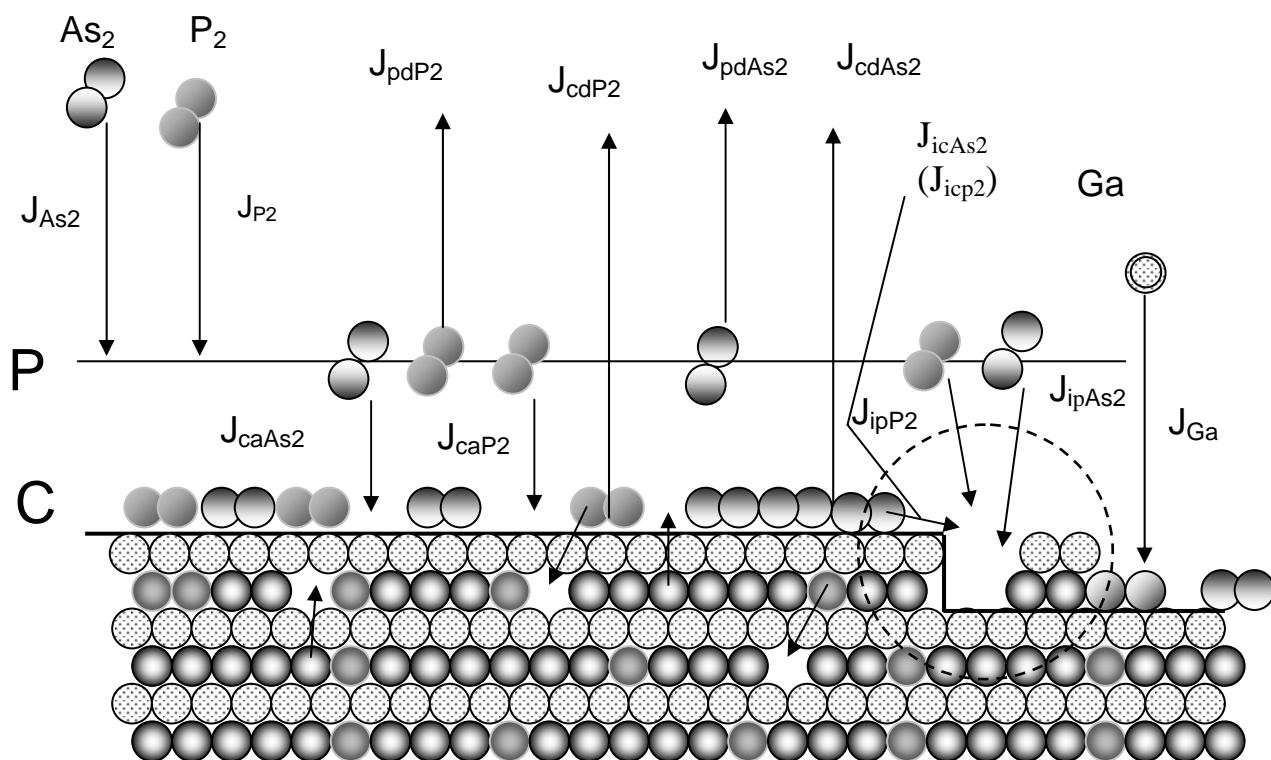


Рис. 37. Схема процессов массопереноса при МЛЭ твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$.

J_{As_2} , J_{P_2} - потоки молекул As_2 и P_2 , поступающих на поверхность;

J_{caAs_2} , J_{caP_2} - потоки хемосорбирующихся молекул As_2 и P_2 ;

J_{pdAs_2} , J_{pdP_2} - потоки молекул As_2 и P_2 , десорбирующихся из физисорбированного состояния;

J_{cdAs_2} , J_{cdP_2} - потоки молекул As_2 и P_2 , десорбирующихся из хемосорбированного состояния;

J_{ipAs_2} , J_{ipP_2} - потоки на встраивание молекул As_2 и P_2 из физ. адсорбированного состояния;

J_{Ga} - поток атомов Ga;

J_{icAs_2} (J_{icP_2}) - потоки на встраивание молекул As_2 (P_2) из хемосорбированного состояния;

C - слой хемосорбированных димеров;

P - слой физ. адсорбированных молекул As_2 .

● - атомы мышьяка, встроившиеся в кристаллическую решётку;

● - атомы фосфора, встроившиеся в кристаллическую решётку;

⊙ - атомы галлия, встроившиеся в кристаллическую решётку.

J_{As_2} на c_{P_2} . Это связано, вероятно, с тем, что константа скорости десорбции молекул As_2 из физисорбированного состояния существенно меньше константы скорости десорбции молекул P_2 из физисорбированного состояния.

По мере увеличения плотности потоков элементов V группы должно происходить снижение концентрации центров хемосорбции. Поэтому c_{As_2} и c_{P_2} будут стремиться к насыщению, а влияние плотностей потоков элементов V группы на величину этих концентраций будет снижаться. Это находит отражение в поведении зависимости S_{As_2}/S_{P_2} от $2 \times J_V/J_{Ga}$ (см. рис. 21, 23, 24, 25, 26).

Как снижение J_{Ga} , так и рост J_{As_2} и/или J_{P_2} ведут к снижению концентрации центров встраивания мышьяка и фосфора на краях ступеней. Поэтому можно ожидать схожее поведение S_{As_2}/S_{P_2} при возрастании отношения $2 \times J_V/J_{Ga}$ как за счёт изменения J_V , так и за счёт изменения J_{Ga} . Как показали эксперименты это предположение справедливо лишь отчасти (см. рис. 27). Изменение характера зависимости отношения S_{As_2}/S_{P_2} от J_{Ga} при МЛЭ GaP_xAs_{1-x} в области малых значений V_g , вероятно, связано с проявлением влияния скорости роста на процесс формирования состава твёрдого раствора в подрешётке элементов пятой группы. Плотность потока галлия определяет скорость движения ступеней (v_{st}). От v_{st} зависит время, в течение которого каждый участок поверхности находится в непосредственном контакте с адсорбированными частицами и может с ними взаимодействовать. После прохождения фронта роста террасы, расположенной выше, рассматриваемый участок поверхности закрывается эпитаксиальным слоем и его взаимодействие с адсорбционными слоями ослабевает. В этом случае речь может идти, например, об ограниченном во времени диффузионном обмене атомами элементов V группы между адсорбционными слоями и приповерхностными слоями кристалла. Атомы мышьяка и фосфора, перешедшие из кристаллической решётки на

поверхность, могут, как покинуть её, так и встроиться обратно в решётку. Константы процессов массопереноса мышьяка и фосфора различаются, поэтому можно ожидать изменения состава приповерхностных слоёв кристалла со временем. Чем ниже скорость роста, тем сильнее может измениться состав приповерхностных слоёв твёрдого раствора за время роста одного монослоя.

Объяснить влияние скорости движения ступеней на процесс формирования состава твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ можно в другом приближении. Предположим, что в областях роста формируется бездефектная реконструированная поверхность со степенью покрытия димерами элементов V группы θ . Хемосорбция элементов V группы на такой поверхности должна вести к появлению избыточных для данной структуры димеров мышьяка и фосфора (внеструктурные димеры). На поверхности террасы, сформировавшейся при прохождении области роста, хемосорбция молекул элементов V группы и десорбция внеструктурных димеров длится вплоть до прихода фронта роста террасы, лежащей выше. Все внеструктурные димеры, захваченные областью роста, встраиваются в кристалл. Если на рассматриваемом участке поверхности за время роста одного монослоя не успевает установиться равновесная концентрация внеструктурных димеров мышьяка и фосфора, то при изменении скорости роста должен меняться состав поверхности уходящий под фронт роста верхней террасы. При этом будет меняться и состав твёрдого раствора.

Влияние температуры роста на состав твёрдого раствора GaP_xAs_x обусловлено зависимостью скоростей десорбции молекул мышьяка и фосфора от T_S . При низкой T_S преобладает десорбция из физисорбированного состояния. С этим связано относительно слабое влияние температуры роста на долю фосфора в твёрдом растворе в области $T_S < 500^\circ\text{C}$ (см. рис. 29). По мере повышения T_S возрастает роль десорбции димеров мышьяка и фосфора из хемосорбированного

состояния. При достаточно высокой температуре роста десорбция из хемосорбированного состояния будет вносить существенный вклад в процесс массопереноса при МЛЭ. Этим обусловлена сильная зависимость доли фосфора в $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ от температуры роста при $500^\circ\text{C} < T_S < 580^\circ\text{C}$ (см. рис. 29). В области $T_S > 580^\circ\text{C}$ влияние температуры роста на долю фосфора в твёрдом растворе $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ ослабевает. Это, вероятно, обусловлено тем, что значения скоростей десорбции димеров мышьяка и фосфора сближаются. При высоких значениях T_S влияние температуры роста на состав твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ может стать пренебрежимо мало, что и наблюдается в работах [75, 89]. Сочетание низкой скорости роста и относительно высокой температуры подложки может вести к изменению характера поведения зависимости $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ от T_S . Вероятно, этим объясняется положительная температурная зависимость $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ в работах [68, 69].

Изменение в поведении отношения $S_{\text{As}_2}/S_{\text{P}_2}$ при смене состава твёрдого раствора $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$ в подрешётке элементов III группы, вероятно, обусловлено изменением энергии связи молекул элементов V группы с поверхностью как в физисорбированном, так и в хемосорбированном состояниях. Возможно, меняется и константа процесса хемосорбции. Для проверки этих предположений необходимо проведение дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

3.6. Выводы к главе 3.

1. Установлено, что рост отношения плотности потоков молекул As_2 и P_2 к плотности потока атомов Ga ведёт к увеличению значения отношения коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора при прочих равных условиях роста твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}(001)$. Отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора слабо зависит от плотности потоков молекул As_2 и P_2 , если значение отношения

плотности потока молекул As_2 к плотности потока атомов Ga становится больше 3.

3. Показано, что снижение скорости роста твёрдого раствора $GaP_xAs_{1-x}(001)$ ведёт к снижению отношения коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора.

4. Установлено, что с повышением температуры роста $GaP_xAs_{1-x}(001)$ отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора снижается.

5. Обнаружено, что отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора снижается в ряду твёрдых растворов $InP_xAs_{1-x}(001)$, $GaP_xAs_{1-x}(001)$, $AlP_xAs_{1-x}(001)$.

6. При построении кинетических моделей роста необходимо учитывать влияние скорости роста эпитаксиального слоя и его состава в подрешётке элементов III группы на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$.

7. Получены эмпирические выражения, позволяющие проводить оценку состава твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} , по заданным значениям плотности молекулярных потоков элементов III и V групп и T_s . Использование полученных выражений существенно сокращает число тестовых ростов при подборе отношения потоков молекул мышьяка и фосфора, необходимого для получения твёрдого раствора с заданной долей фосфора.

ВЫРАЩИВАНИЕ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ СЛОИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, МЕТОДОМ МЛЭ.

В ходе выполнения диссертационной работы были получены данные, позволившие разработать лабораторную технологию получения сложных гетероструктур, в которых в любой последовательности могут чередоваться слои твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с долей фосфора от 0 до 1. С использованием разработанной технологии был выращен ряд структур как приборного назначения, так и структур для физических исследований. Было показано, что структуры, содержащие слои $(A^{III})P$ и $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, можно выращивать, используя МИ фосфора открытого типа в сочетании с МИ мышьяка вентильного типа. Получение качественных структур, содержащих чередующиеся слои $(A^{III})As$ и $(A^{III})P_xAs_{1-x}$, возможно только при условии совместного применения вентильных МИ фосфора и мышьяка.

4.1. Выращивание структур с использованием молекулярного источника фосфора открытого типа на основе термического разложения InP с зоной крекинга.

Как уже отмечалось, МИ мышьяка и фосфора открытого типа обладают высокой инерционностью, что не позволяет быстро управлять плотностью молекулярного потока. Поэтому при выращивании структур, содержащих слои с разным составом в подрешётке V группы, приходится тратить много времени на изменение состава молекулярного потока. При этом возрастает непроизводительный расход шихтового материала. Кроме того, длительная выдержка поверхности без роста приводит к ухудшению качества гетерограниц. По этой причине совместное использование МИ мышьяка и фосфора открытого типа для получения многослойных структур, в которых чередуются слои с разным составом в подрешетке V группы, нецелесообразно. Для выращивания сложных гетероструктур высокого качества необходимо, чтобы хотя бы один из источников элементов V группы был вентильного типа. В нашем

случае совместно с МИ фосфора открытого типа на основе термического разложения InP мы использовали вентильный источник мышьяка. МИ фосфора на основе термического разложения фосфида индия позволяет получать стабильные во времени потоки молекул P_2 , а вентильный источник мышьяка обеспечивает оперативное управление плотностью потока молекул As_2 . Такая комбинация молекулярных источников обеспечила возможность проведения экспериментов, направленных на изучение влияния условий роста на встраивание мышьяка и фосфора при МЛЭ твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ и позволила выращивать сложные гетероструктуры.

4.1.1. Выращивание одиночных слоёв твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ на GaAs(001) и InP(001).

Для изучения влияния условий роста на процесс формирования состава твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ в подрешетке V группы выращивались образцы с тонкими плёнками твёрдых растворов. Состав слоёв определялся методом рентгеновской дифрактометрии. Слои GaP_xAs_{1-x} и AlP_xAs_{1-x} выращивались на подложках GaAs(001), а слои InP_xAs_{1-x} на подложках InP(001). Перед ростом твёрдого раствора на подложках выращивался гомоэпитаксиальный буферный слой толщиной $\sim 0,5$ мкм. Плотность потока элементов III и V групп определялась по ионному току ПМИ-27 (см. пункт 2.6. главы 2). Скорость роста буферного слоя составляла 1МС/с. Плотность потока элементов III группы при выращивании твёрдого раствора была эквивалентна скорости гомоэпитаксиального роста 1МС/с на материале подложки (за исключением случая построения зависимости состава твёрдого раствора от скорости роста). Калибровка термодары нагревателя подложки проводилась после выращивания буфера (см. пункт 2.5. главы 2). Затем T_S снижалась до 300°C и проводилась калибровка потоков элементов V группы. Так как использовался источник фосфора открытого типа, то приходилось ждать в течение ~ 25 минут, пока плотность потока фосфора выйдет на заданный уровень. В процессе

разогрева МИ фосфора подложка поворачивалась в сторону от горловины блока молекулярных источников. После установления требуемого потока фосфора закрывалась общая технологическая заслонка (ОТЗ), подложка переводилась в ростовое положение и нагревалась до температуры роста. Перед началом роста включались необходимые молекулярные потоки, и только после этого открывалась ОТЗ. Целесообразность такого подхода обусловлена тем, что длительные выдержки поверхности GaAs без роста в потоке P_2 приводят к изменению состава приповерхностных слоёв и ухудшению морфологии поверхности [192]. Начальные стадии роста на такой поверхности проходят через стадию фасетирования. В случае использования в качестве подложек InP окисел с поверхности удалялся в потоке As_2 (см. главу 2). При этом на поверхности формировалась сверхструктура (2×4), имеющая вид, характерный для InAs. Выдержка такой поверхности в потоке фосфора приводила к ухудшению её качества, что проявлялось в фасетировании на начальных стадиях выращивания буферного слоя InP.

Выращенные структуры охлаждались в потоке мышьяка и фосфора до $T_S=300^\circ C$. Одновременно с охлаждением подложки охлаждался и МИ фосфора. При выращивании легированных образцов (для оже-исследований) буферный слой тоже легировался. Уровень легирования буферного слоя был выше уровня легирования плёнки твёрдого раствора. Это делалось для того, чтобы в процессе роста плёнки твёрдого раствора не возрастала температура подложки из-за возрастания поглощения в легированном слое твёрдого раствора. Опыт, накопленный при получении одиночных слоёв твёрдого раствора, позволил перейти к выращиванию более сложных структур.

4.1.2. Выращивание многослойных структур на основе слоёв твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$.

Как данные литературных источников, так и результаты наших исследований показывают, что составом твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x}

можно эффективно управлять, варьируя J_{As_2} при постоянных значениях T_S , J_{Ga} и J_{P_2} . С изменением J_{As_2} меняется не только отношение J_{As_2}/J_{P_2} , но и S_{As_2}/S_{P_2} . Рост J_{As_2} ведет к увеличению отношения S_{As_2}/S_{P_2} . Этим обуславливается высокая эффективность управления долей фосфора в твёрдом растворе (см. выражение (1)). При управлении составом твёрдого раствора GaP_xAs_{1-x} путем изменения J_{As_2} , диапазон изменения доли фосфора в твёрдом растворе определяется плотностью потока фосфора. Чем J_{P_2} ниже, тем шире диапазон. При чередовании слоёв $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ и $(A^{III})P$ минимально допустимое отношение $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}$ выбирается по динамическим фазовым диаграммам соединений $(A^{III})P$. Полученные нами данные показывают, что при $T_S=500^\circ C$, $J_{Ga}=6,26 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $2 \times J_{P_2}/J_{Ga}=6$, меняя отношение $2 \times J_{As_2}/J_{Ga}$ от 0 до 5, можно варьировать долю фосфора в твёрдом растворе от 1 до $\sim 0,1$.

Проведенные исследования позволили нам разработать технологию получения сложных гетероструктур, содержащих чередующиеся слои $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с разной долей фосфора x и слои $(A^{III})P$. Примеры подобных структур уже обсуждались в главе 3. (см. рис. 19). На рис. 38 приведена циклограмма технологического процесса получения структуры со СР, содержащей 17 пар $In_{0,2}Ga_{0,8}P_xAs_{1-x}/In_{0,48}Ga_{0,52}P$. Профиль структуры представлен на рис. 39. Предэпитаксиальная подготовка поверхности, получение буферного слоя GaAs и разогрев источника фосфора перед ростом твёрдых растворов на циклограмме не отражены. Для остановки и пуска роста слоёв использовалась ОТЗ, позволяющая отсекаать подложку от прямых молекулярных потоков сразу из всех МИ. Выглаживание поверхности перед ростом очередного слоя СР и смена состава молекулярных потоков происходили при закрытой ОТЗ в течение времени τ от 5 до 15 с. Для выращивания структур использовались два молекулярных источника галлия. Один источник галлия использовался для выращивания твёрдого раствора $In_{0,48}Ga_{0,52}P$, а другой - для выращивания слоёв $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}$. Плотность молекулярных потоков элементов III и V групп контролировались по показаниям ионизационного вакуумметра. Предварительная оценка

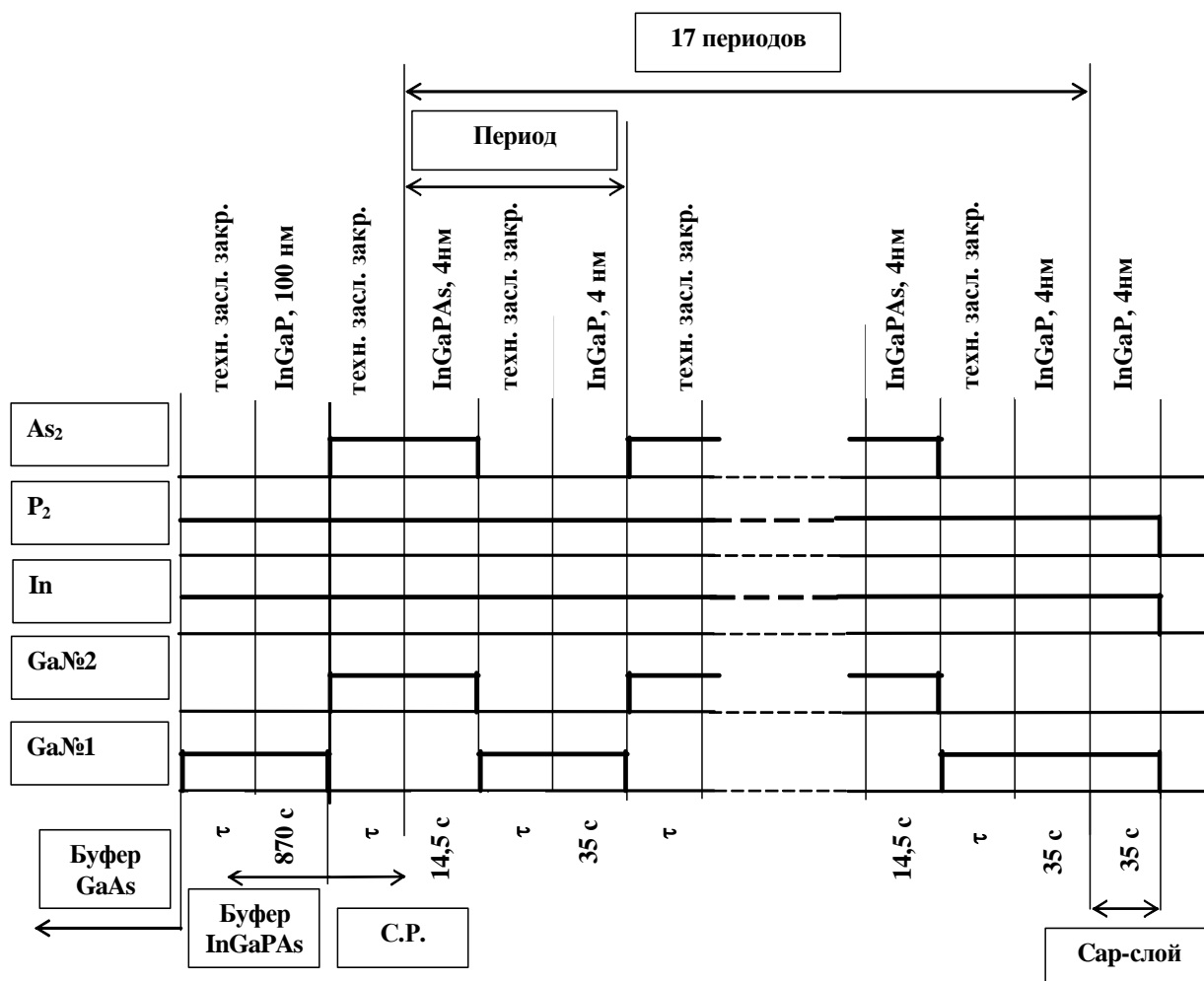


Рис.38. Циклограмма технологического процесса выращивания сверхрешётки из 17 пар слоёв: 4 нм $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}:\text{Be } 6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ / 4 нм $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{P}_x\text{As}_{1-x}:\text{Be } 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$

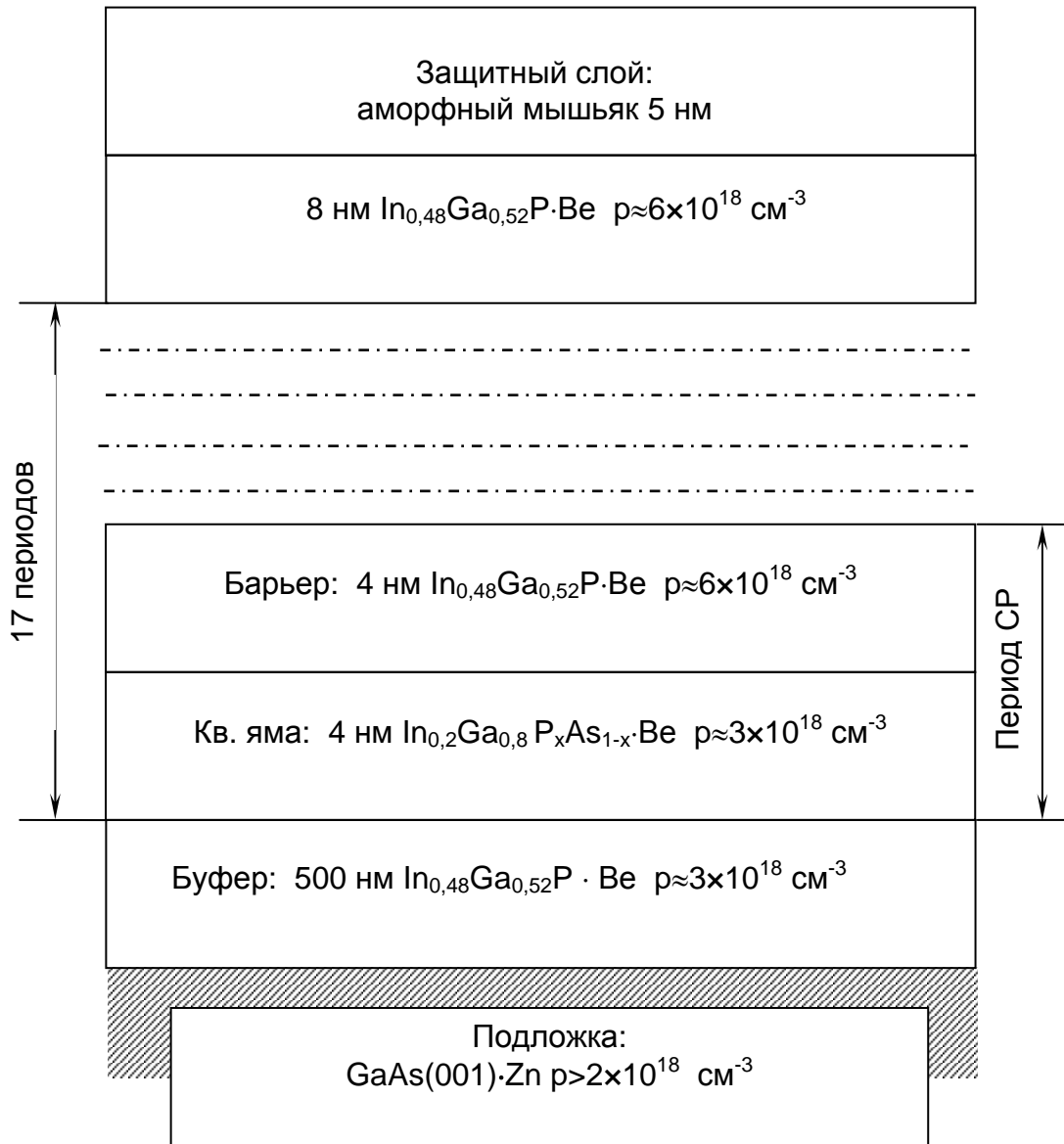


Рис.39. Профиль структуры со CP

 $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{P}_x\text{As}_{1-x}/\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$

плотностей потоков мышьяка и фосфора, необходимых для получения заданного состава твёрдого раствора, проводилась на основании данных, представленных в главе 3. Для уточнения полученных оценочных значений потоков выращивались тестовые образцы. По рентгеновским кривым качания определялся состав плёнок, и при необходимости проводился пересчёт потока мышьяка.

Во время выращивания структур с напряжёнными СР $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{P}_x\text{As}_{1-x}/\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ на (001)GaAs состояние поверхности контролировалось методом ДБЭО. При росте буферного слоя $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ наблюдалась реконструкция (2x2). Во время роста слоёв с четверным составом наблюдалась реконструкция (2x3), а во время изменения состава молекулярных потоков перед ростом тройного раствора (ОТЗ закрыта) появлялась реконструкция (2x4). С началом роста тройного раствора реконструкция (2x4) быстро переходила в (2x1) и в процессе роста трансформировалась в (2x2). Перед началом роста четверного раствора (при закрытой ОТЗ) на поверхности $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}$ наблюдалась реконструкция (2x4). Описанная последовательность реконструкций повторялась на протяжении роста всей СР. Смена реконструкции свидетельствует не только об изменении степени покрытия поверхности атомами элементов V группы, но и об изменении соотношения концентраций мышьяка и фосфора в составе поверхности. Изменение соотношения As/P на поверхности может приводить на начальных стадиях роста гетеропары к неконтролируемому отклонению состава растущего твёрдого раствора от расчётного [192]. Время выдержки поверхности без роста между слоями с разным составом является параметром оптимизации технологического процесса.

На рис. 40 приведена электронная фотография поперечного среза структуры. Электронная фотография демонстрирует высокое структурное совершенство образца.

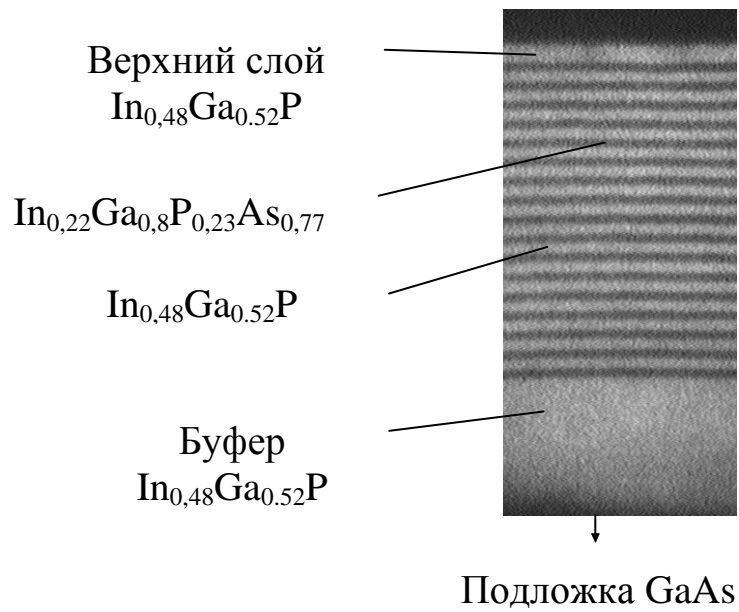


Рис. 40. Электронная фотография поперечного среза структуры со сверхрешёткой из 17 пар слоёв:
 4нм $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P}:\text{Be } 6 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$ /
 4нм $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{P}_{0,23}\text{As}_{0,77}:\text{Be } 3 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$.

4.2. Использование молекулярного источника фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP для выращивания структур со слоями твёрдых растворов $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$.

Оснащение установки МЛЭ "Штат" МИ фосфора вентильного типа на основе термического разложения фосфида индия, существенно расширило возможности по выращиванию структур, на основе слоёв $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$. Сокращение времени переходных процессов при изменении состава молекулярных потоков элементов V группы позволило улучшить качество гетерограниц, так как снизилась длительность выдержки поверхности эпитаксиальных слоёв без роста. Вентильный МИ фосфора был использован как для проведения экспериментов, направленных на изучение влияния условий роста на состав твёрдых растворов $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$, так и для выращивания структур для приборного применения и физических исследований. С использованием МИ вентильного типа были получены данные по влиянию условий роста на состав твёрдых растворов $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$, $\text{AlP}_x\text{As}_{1-x}$, а также проведены эксперименты по изучению влияния плотности потока галлия на состав твёрдого раствора $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$.

В настоящее время интенсивно развивается техника лазеров сверх коротких импульсов (лазеры с модулируемой добротностью), которые используются в физике, химии, медицине и т.д. В состав таких лазеров входят зеркала с насыщающимся поглощением. Они представляют собой тонкоплёночные гетероструктуры, выступающие в зависимости от их состояния либо в роли поглотителей, либо в роли зеркал. Метод МЛЭ позволяет получать структуры для изготовления зеркал с насыщающимся поглощением (ЗНП). Структуры для ЗНП на длину волны 1,5 мкм могут быть получены на основе согласованных слоёв $\text{InGaAs/InP}(001)$. На рис. 41(а) приведен профиль структуры для ЗНП. Сложность выращивания таких структур заключается в том, что в ней чередуются слои с фосфором и без фосфора. По существу в данном случае мы имеем дело с крайними случаями твёрдых растворов замещения по пятой группе. Требование к

а)

Барьер: 116 нм InP
Яма: 6 нм $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$
Барьер: 463 нм InP
Стоп слой: 0,15 мкм $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$
Буфер: 0,1 мкм InP
Подложка InP(001)

б)

Антиотражающее покрытие
Барьер: 463 нм InP
Яма: 6 нм $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$
Барьер: 116 нм InP
Отражающее покрытие $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$
Подложка Al_2O_3

Рис. 41. а) профиль структуры для зеркала с насыщающимся поглощением. б) профиль зеркала с насыщающимся поглощением.

качеству гетерограниц в таких структурах очень высокое. Поэтому при переходе от слоёв с мышьяком к слоям с фосфором необходимо минимизировать выдержку поверхности эпитаксиального слоя без роста. Получение таких структур без совместного использования МИ мышьяка и фосфора вентильного типа не представляется возможным. В процессе выращивания структур такого типа смена молекулярных потоков элементов V группы осуществлялась при закрытой ОТЗ. Пуск и окончание роста каждого слоя производились также с помощью ОТЗ.

На основе полученных нами структур по гибридной технологии были изготовлены ЗНП. Последовательность слоёв в зеркале представлена на рис. 41 б). Характеризация оптических свойств полученных структур и изготовленных на их основе ЗНП была проведена в лаборатории лазерной спектроскопии и лазерных технологий ИФП СО РАН. На рис. 42 представлен спектр ФЛ структуры ЗНП. Следует отметить, что пара InP/InGaAs обладает высокой селективностью травления и позволяет получать зеркала с хорошим качеством поверхности. На рис. 43 представлен спектр отражения ЗНП. Огибающая кривая измерений спектра коэффициента отражения показывает двугорбую форму, очевидно, соответствующую вкладу двумерных экситонов с тяжёлыми (длинноволновый максимум на 1,51 микрон) и лёгкими дырками (более коротковолновый широкий максимум). Полученное зеркало прошло апробацию в Венском Техническом Университете [193]. Была получена генерация импульсов в фемтосекундном диапазоне на длине волны 1,5 мкм.

Для изучения связи между условиями роста и оптическими свойствами наноразмерных гетероструктур с насыщающимся поглощением были выращен набор квантовых ям $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ на подложке $\text{InP}(001)$. Последовательность слоёв в структуре представлена на рис. 44. Видно, что в структуре чередуются относительно тонкие слои твёрдого раствора $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ с толстыми слоями InP . Твёрдый раствор согласован по параметру решетки с InP . На рис. 45 представлена экспериментальная рентгеновская кривая

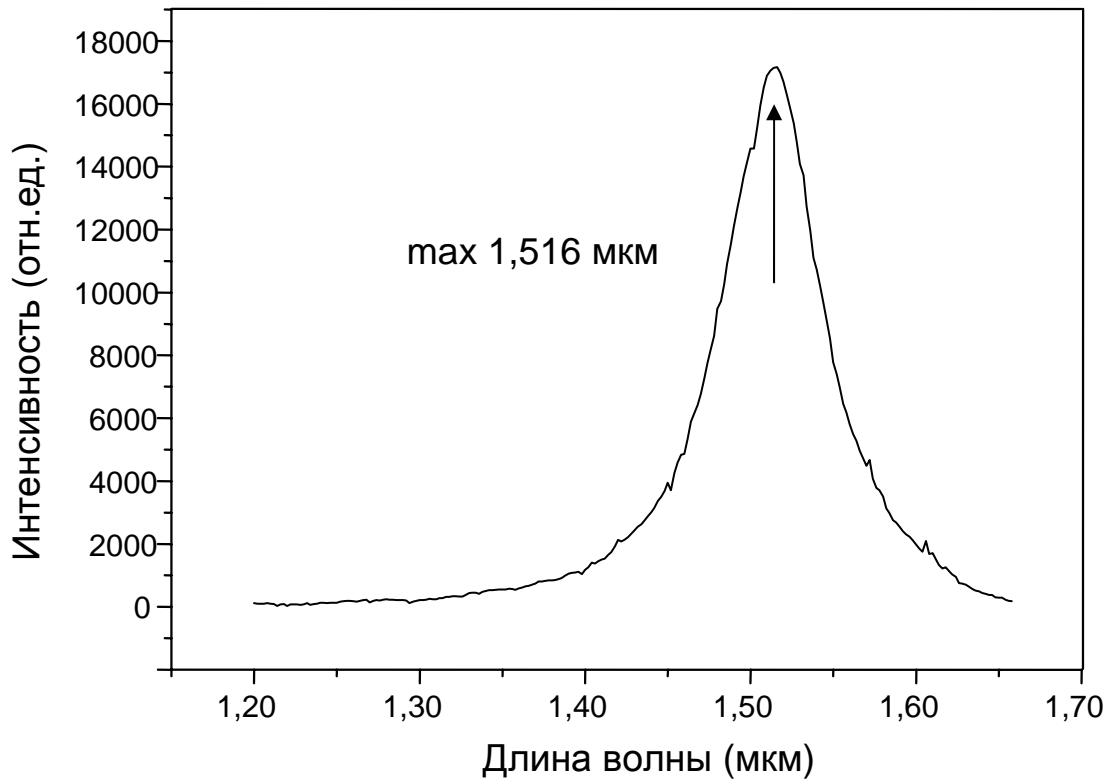


Рис.42. Спектр фотолюминесценции структуры на основе слоёв $\text{In}_{0,57}\text{Ga}_{0,43}\text{As}/\text{InP}$ для зеркала с насыщающимся поглощением на длину волны 1,5 мкм.

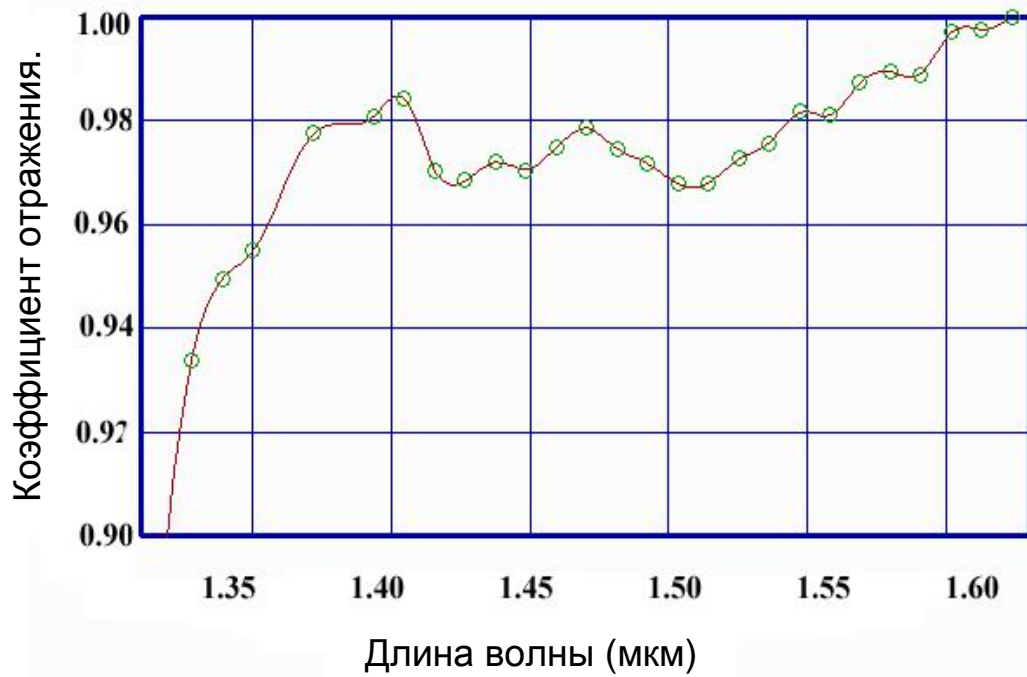


Рис.43. Спектр отражения НПЗ на основе квантовой ямы $\text{InP}/\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$.

10 повторений	100 нм InP
	6 нм $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$
Буфер: 100 нм InP	
Подложка InP(001)	

Рис.44. Профиль структуры с набором квантовых ям.

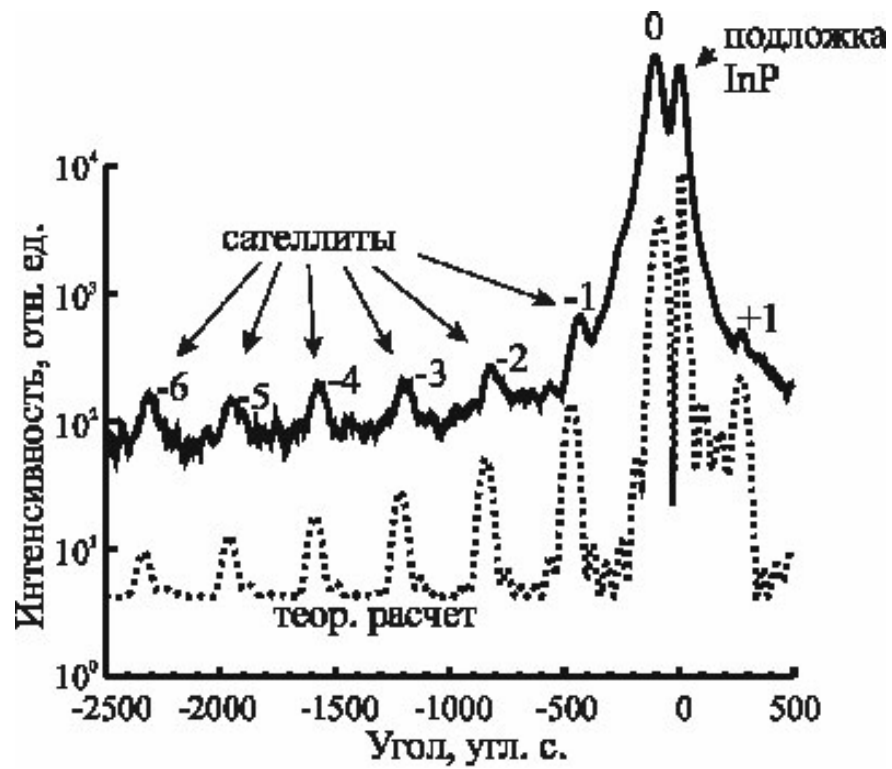


Рис.45. Экспериментальная (сплошная линия) и теоретическая (пунктир) рентгеновские кривые качания от сверхрешётки из 10 пар слоёв: 100нм InP/6нм $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$.

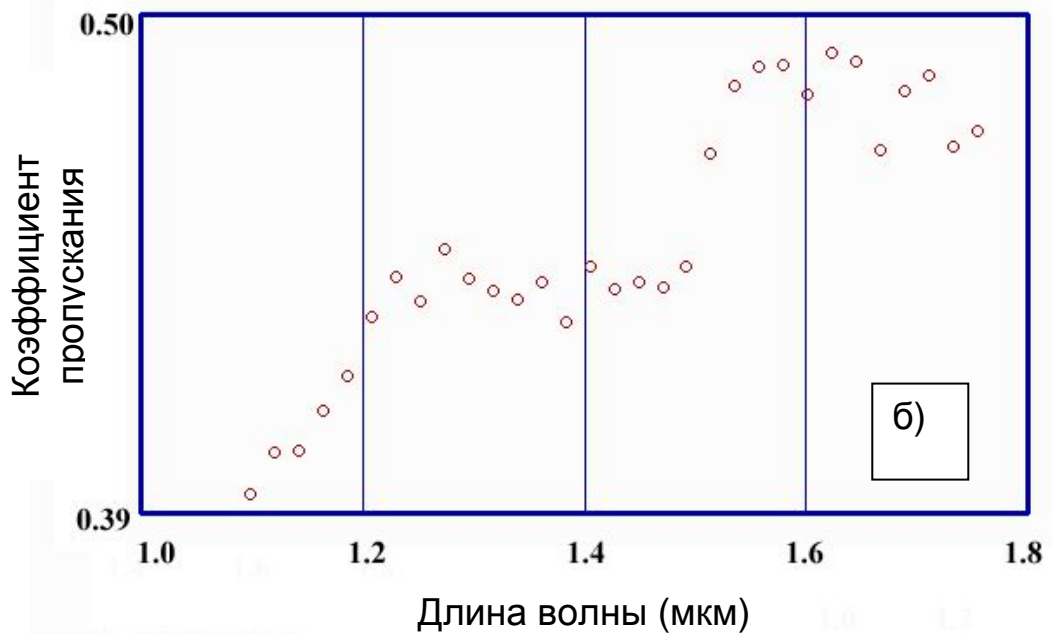
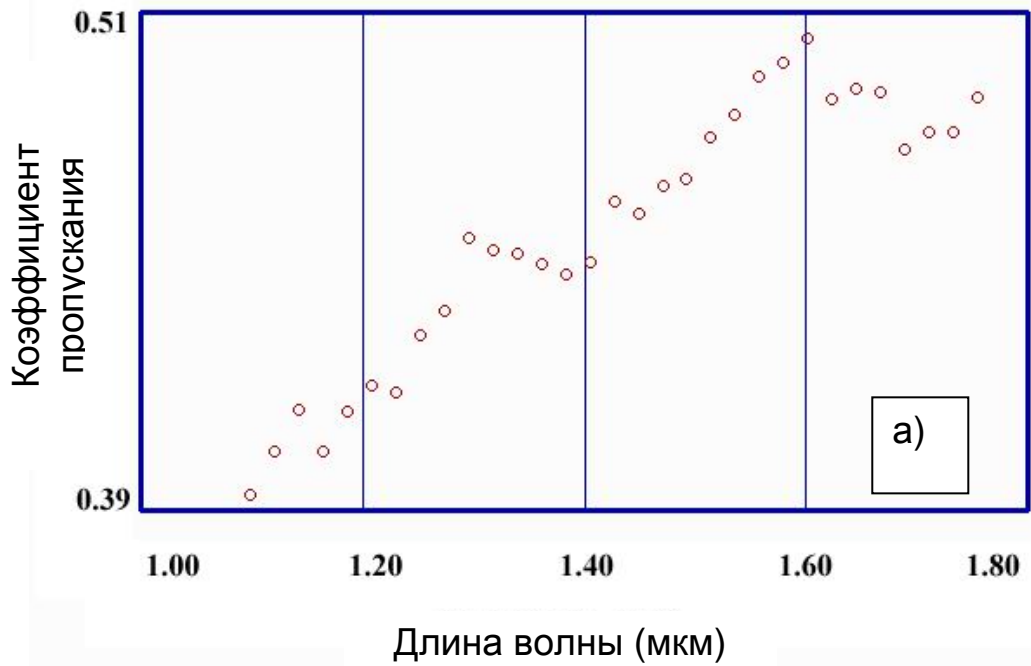


Рис.46. Спектр пропускания образца из 10 квантовых ям типа InP/InGaAs/InP на подложке из фосфида индия. Показаны разные участки одного и того же образца. Диаметр светового пятна 1 мм.

качания, полученная от этой гетероструктуры. Нулевой сателлит, находящийся слева рядом с пиком подложки, свидетельствует о том, что сверхрешетка имеет слои, находящиеся в слабосжатом состоянии (это слои $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$). Угловое расстояние между нулевым сателлитом и сателлитами первого порядка определяется периодом сверхрешетки и совпадает с планируемым периодом в 99,5 нм. Расчетная кривая качания (пунктир) хорошо совпадает с экспериментальной зависимостью, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве данного образца. На рис. 46 (а) и (б) представлены спектры пропускания с разных участков структуры рис. 44. Оптические исследования выявили планарную неоднородность свойств структуры. Вероятная причина неоднородности заключается в недостаточном качестве химической подготовки поверхности подложки (рентгеноструктурный анализ показал хорошее структурное качество слоёв).

С использованием вентильного МИ фосфора были выращены структуры однокаскадных фотоэлектрических преобразователей на основе GaAs на подложках GaAs(001). На рис. 47 представлен профиль структуры для солнечного элемента. Видно, что между слоями GaAs вставлены слои AlInP, InGaP. На основе выращенных структур были изготовлены солнечные элементы. Площадь поверхности каждого элемента составляла 1,11 см². Испытания приборов проводились в лаборатории фотоэлектрических преобразователей ФТИ РАН. Условия и результаты испытаний приведены ниже.

- Температура: 25°C;
- Освещенность: 136,7 мВт/см²;
- Плотность тока короткого замыкания (при концентрации света 1): 30,84 мА/см²;
- Концентрации света: 1,01;
- Ток короткого замыкания элемента: 34,55 мА;
- Напряжение холостого хода: 0,89 В;

0,5мкм GaAs:Si, $n=1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$
0,005мкм $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P:Si}$, $n=2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
0,03мкм $\text{In}_{0,48}\text{Al}_{0,52}\text{P:Si}$, $n=2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
0,1мкм GaAs: Si, $n=2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
3мкм GaAs:Be, $p=1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$
0,1 мкм $\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,52}\text{P:Be}$, $p=2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
0,1 мкм GaAs:Be, $p=2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Подложка GaAs(001) АГЦЦ-2

Рис. 47. Профиль структуры фотоэлектрического преобразователя

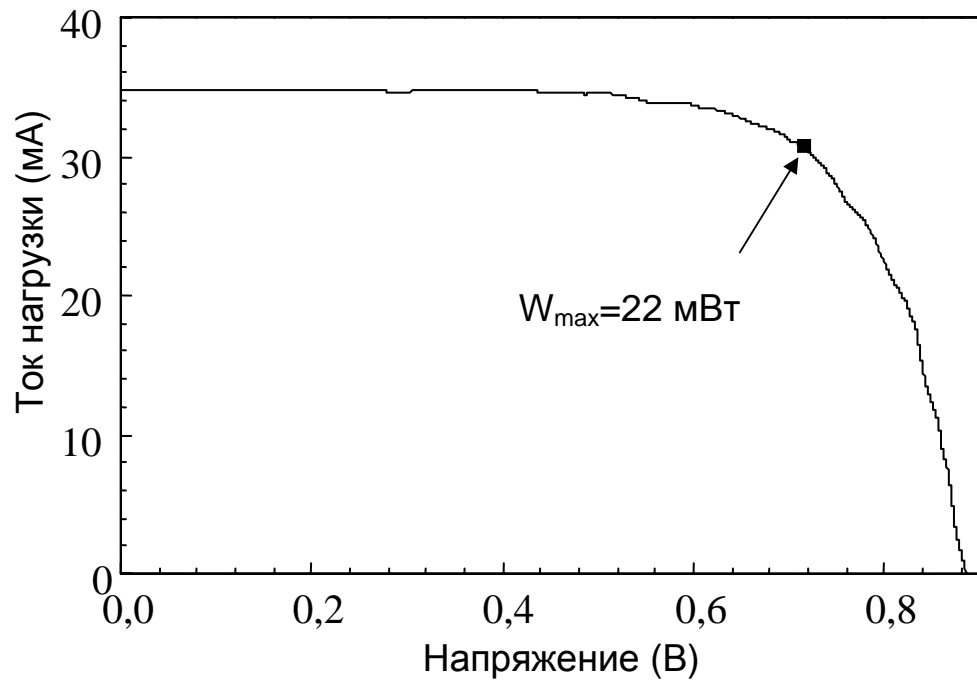


Рис.48. Нагрузочная характеристика солнечного элемента на основе GaAs.

- Ток при максимальной мощности: 30,78 мА;
- Напряжение при максимальной мощности: 0,71 В;
- Максимальная мощность: 22 мВт;
- Фактор заполнения: 71,9 %;
- Эффективность: 14,35 %.

На рис. 48 представлена нагрузочная характеристика солнечного элемента. Результаты испытаний свидетельствуют о хорошем качестве структур и самого прибора.

4.3. Выводы к главе 4.

1. Показано, что разработанные и изготовленные нами молекулярные источники фосфора на основе термического разложения InP как открытого, так и вентильного типа могут быть использованы для выращивания сложных структур, содержащих слои твёрдых растворов $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$. Молекулярный источник фосфора вентильного типа на основе термического разложения фосфида индия может быть рекомендован для использования в установках МЛЭ для решения технологических и исследовательских задач.

2. Разработана лабораторная технология выращивания методом МЛЭ многослойных структур, содержащих слои твёрдых растворов $(\text{A}^{\text{III}})\text{P}_x\text{As}_{1-x}$, с использованием молекулярных источников фосфора на основе термического разложения InP как открытого, так и вентильного типа. Показано, что разработанная технология может быть использована для выращивания качественных структур, предназначенных для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения.

ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. Показано, что в источниках потока молекул P_2 на основе термического разложения фосфида индия можно использовать вентильную схему управления молекулярным потоком. Молекулярный источник фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP пригоден для выращивания методом МЛЭ сложных гетероструктур со слоями фосфорсодержащих соединений $A^{III}B^V$.
2. Установлено, что при МЛЭ твёрдого раствора $GaP_xAs_{1-x}(001)$ отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора растёт как с увеличением отношения плотности потока молекул As_2 к плотности потока атомов Ga, так и с увеличением отношения плотности потока молекул P_2 к плотности потока атомов Ga. Это отношение слабо зависит от плотности потоков молекул As_2 и P_2 , если значение отношения плотности потока молекул As_2 к плотности потока атомов Ga становится больше 3.
3. Показано, что снижение скорости роста твёрдого раствора $GaP_xAs_{1-x}(001)$ ведёт к уменьшению отношения коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора.
4. Обнаружено, что отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора при МЛЭ соединений $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ снижается в ряду твёрдых растворов $InP_xAs_{1-x}(001)$, $GaP_xAs_{1-x}(001)$, $AlP_xAs_{1-x}(001)$.
5. Показано, что с повышением температуры роста твёрдого раствора $GaP_xAs_{1-x}(001)$ отношение коэффициента встраивания мышьяка к коэффициенту встраивания фосфора снижается.
6. Разработана лабораторная технология выращивания методом МЛЭ гетероструктур, содержащих слои твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с любой заданной долей фосфора. Показано, что разработанная технология позволяет выращивать структуры, предназначенные как для физических исследований, так и для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследований, приведённые в данной диссертации, опубликованы в статьях [9], [17], [178], [189], [191] и апробированы на конференциях [193], [194], [195], [196], [197], [198], [199], [200].

Диссертационная работа выполнена в Институте физики полупроводников СО РАН. В ходе выполнения работы в ней принимали участие сотрудники ИФП СО РАН. Выращивание эпитаксиальных структур и исследование процессов роста при МЛЭ методом ДБЭО проводились совместно с В.В. Преображенским, Б.Р. Семягиным и Д.Ф. Фёклиным. Исследование выращенных структур *ex situ* и изготовление приборов выполняли:

А.К. Гутаковский– ПЭМ;

А.П. Василенко и М.А. Ревенко – РСА;

В.Г. Кеслер– ЭОС;

В.И. Ободников– ВИМС;

А.М. Гилинский- ФЛ;

Н.Н. Рубцова и А.А. Ковалёв - характеристика оптических свойств структур с насыщающимся поглощением и технологическое обеспечение получения зеркал с насыщающимся поглощением;

Н.А. Паханов – конструкторское и технологическое обеспечение изготовления фотоэлектрических преобразователей.

Личный вклад автора состоит в:

- создании и испытании молекулярного источника фосфора вентильного типа на основе термического разложения InP ;
- отработке методики определения плотности молекулярных потоков элементов пятой группы по показаниям ионизационного вакуумметра;
- получении, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, представленных в данной работе;

- разработке лабораторной технологии получения сложных гетероструктур, содержащих слои твёрдых растворов $(A^{III})P_xAs_{1-x}$ с заданным составом в подрешетке V группы.

Автор выражает благодарность научному руководителю В.В. Преображенскому и Ю.Б. Болховитянову за организационную поддержку и плодотворное обсуждение основных результатов работы, Б.Р. Семягину, Л.Г. Огороковой и Д.Ф. Фёклину - за техническую поддержку при проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Arthur J.R. and Le Pore J.J. GaAs, GaP, and GaAs_xP_{1-x} Epitaxial Grown by Molecular Beam Deposition // J. Vac. Sci. Tech. - 1969. – V. 3. - P. 545-548.
2. Foxon C. T., Joyce B.A. and Norris M.T. Composition effects in the growth of Ga(In)As_yP_{1-y} alloys by MBE // J. Gryst. Growth. – 1980. – V. 49, P.132-140.
3. Stanley C.R., Farrow R.F.C., and Sullivan P.W. The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy / Plenum; edited by E.H.C. Parker. – N.Y., 1985. - Chap. 9.
4. Hoke W. E., and Lemonias P. J. Practical aspects of solid source molecular beam epitaxial growth of phosphorus-containing films // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1999. – V. 17. –N. 5. - P. 2009-2014.
5. Wright S.L., and Kroemer H. Operational aspects of a gallium phosphide source of P₂ vapor in molecular beam epitaxy // J. Vac. Technol. - 1982. – V. 20. – N. 2. – P. 143-148.
6. Tomoya Shitara and Karl Eberl. Electronic properties of InGaP grown by solid-source molecular-beam epitaxy with a GaP decomposition source // Appl. Phys. Lett. -1994. – V. 65. – N. 3. - P. 356-358
7. Mondry M.J., Caine E.J., Kroemer H.A. GaP decomposition source for producing a dimer phosphorus molecular beam free of gallium and tetramer phosphorus. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1985. – V. 3. - P. 316-318.
8. Farrow R.F.C. Growth of indium phosphide films from In and P₂ beams in ultra-high vacuum // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1974. - V7. - P. 121- 124.
9. Putyato M.A., Bolkhovityanov Yu.B., Chikichev S.I., Feklin D.F., Gilinsky A.M., Gutakousky A.K., Preobrazhenskii V.V., Revenko M.A., Semyagin B.R. and Chtcherbatchev K.D. InP decomposition phosphorus beam source for MBE: design, properties and superlattice growth // Semicond. Sci. Technol. – 2003. - V. 18. -P. 417-422.

10. Huet D., Lambert M., Bonnevie D., and Dufresne D. Molecular beam epitaxy of $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ and InP on InP by using cracker cells and gas cells // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1985. - V. 3. -N. 3. - P. 823-829.

11. Panish M. B. Molecular Beam Epitaxy of GaAs and InP with Gas Sources for As and P // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology.* – 1980. - V. 127. P. 2729-2733.

12. Panish M.B. and Sumski S. Gas source molecular beam epitaxy of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ // *Journal of Applied Physics.* – 1984. - V. 55(10). - P. 3571-3576.

13. Wicks G.W., Koch M.W., Varriano J.A., Johnson F.G., Wie C.R., Kim H.M., Colombo P. Use of a valved, solid phosphorus source for the growth of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ and $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* - 1991. - V. 59(3). - P. 342-344.

14. Dotor M.L., Golmayo D., and Briones F. $(\text{Ga}_{0.22}\text{In}_{0.78}\text{As})_m/(\text{Ga}_{0.22}\text{In}_{0.78}\text{P})_m$ superlattices grown by atomic-layer molecular beam epitaxy on InP // *J. Cryst. Growth* – 1993. – V. 127. - P. 619-622.

15. Baillargeon J. N., Cho A.Y., and Fischer R.J. Evaluation of the performance and operating characteristics of a solid phosphorus source valved cracking cell for molecular beam epitaxy growth of III–V compounds // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1995. - V. 13. - P. 64-68.

16. Baillargeon J. N. and Cho A.Y. Molecular-beam epitaxy growth of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ -GaAs ($x \sim 0.5$) double heterojunction laser diodes using solid phosphorus and valved cracking cells // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1995. - V. 13(2). - P.736-738.

17. Putyato M.A., Preobrazhenskii V.V., Semyagin B.R., Bolkhovityanov Yu.B., Gilinsky A.M., Gutakovskii A. K., Revenko M.A., Pchelyakov O.P., and Feklin D.F. InGaAsP/InGaP superlattices by conventional MBE with molten metal solution phosphorus source // *J. Cryst. Growth.* - 2003. - V. 247(1-2). - P. 23-27.

18. Foxon C.T. and Joyce B.A. Fundamental aspects of molecular beam epitaxy / Current Topics in Material Science; edited by E. Kaldis. - Amsterdam/New-York: North-Holland, 1981. - V. 7. - Chapter 1.
19. Arthur J.R. Gallium arsenide surface structure and reaction kinetics: field emission microscopy // J. Appl. Phys. – 1966. -V. 37. - N.8. - P. 3057-3064.
20. Foxon C.T. and Joyce B.A. Interaction kinetics of As₄ and Ga on {100}GaAs surfaces using modulated molecular beam technique // Surf. Sci. – 1975. - V. 50. - P. 434-450.
21. Arthur J.R. Interaction of Ga and As₂ molecular beam with GaAs surface // J. Appl. Phys. – 1968. - V. 39. - N. 18. - P. 4032-4034.
22. Kean A.H., Stanley C.R., Holland M.C., Martin J.L., Chapman J.N. Gallium desorption from (Al,Ga)As grown by molecular beam epitaxy at high temperatures // J. Cryst. Growth. – 1991. - V. 111. - P. 189-193.
23. Fisher R., Klem J., Drummond T.J., Thorne R.E., Kopp W., Markoc H. and Cho A.Y. Incorporation rate of gallium and aluminum on GaAs during molecular beam epitaxy at high substrate temperatures // J. Appl. Phys. – 1983. - V. 54. - N. 5. - P. 2508-2510.
24. Van Hove J.M., Pukite P.R., Whaley G.M., Wowchak A.M., and Cohen P.I. Layer-by-layer evaporation of GaAs (001). // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1985. - V. 3. - N. 4. - P. 1116-1117.
25. Van Hove J.M. and Cohen P.I. Mass-action control of AlGaAs and GaAs growth in molecular beam epitaxy. // Appl. Phys. Lett. – 1985. - V. 47. - N. 7. - P. 726-728.
26. Naoyuki T.K., Kawai N.J., Nakagama T., Ohta K., Tsunenori T., and Kawashima M. Layer-by-layer sublimation observed by reflection high-energy electron diffraction intensity oscillation in a molecular beam epitaxy system // Appl. Phys. Lett. – 1985. - V. 47. - N. 3. - P. 286-288.
27. Foxon C.T., Boudry M.R. and Joyce B.A. Evaluation of surface kinetic data by the transform analysis of modulated molecular beam measurements // Surf. Sci. – 1974. - V. 44. – P. 69-92.

28. Foxon C.T. and Joyce B.A. Interaction kinetics of As₂ and Ga on {100}GaAs surfaces // Surf. Sci. – 1977. - V. 64. – P. 293-304.
29. Ploog K. Molecular beam epitaxy of III-V compounds: technology and growth process // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1981. - V. 11. - P. 171-210.
30. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Ченга Л. и Плога К. - М.: Мир, 1989. С. 43-50.
31. Stenin S.I. Molecular beam epitaxy of semiconductor, dielectric and metal films // Vacuum. – 1986. - V. 36. - N. 7-9. – P. 419-426.
32. Foxon C.T. MBE of GaAs and III-V alloys // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1983. - V. 1. - N. 2. - P. 293-297.
33. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. – М.: Мир, 1989. – С. 54-56.
34. Harris J.J., Joyce B.A., and Dobson P.J. Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE // Surf. Sci. 1981. - V103. -- P. 90-96.
35. Wood C.E.C. RED intensity oscillations during MBE of GaAs // Surf. Sci. – 1981. - V. 108.– P. 441-443.
36. Neave J.H., Joyce B.A., Dobson P.J., Norton N. Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed Observations // Appl. Phys. A. – 1983.- V. 31. - P. 1-8.
37. Dobson P.J. Norton N.G., Neave J.H., Joyce B.A. Temporal intensity variations in RHEED patterns during film growth of GaAs by MBE // Vacuum. – 1983. - V. 33. - N. 10-12. - P. 593-596.
38. Neave J.H., Dobson P.J., Joyce B.A., Zhang J. Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surface –a new approach to surface diffusion measurements // Appl. Phys. Lett. -1985. - V. 47. - N. 2. - P. 100-102.
39. Tanaka M., Suzuki T. and Nishinaga T. Surface diffusion of Al and Ga atoms on GaAs(001) and (111)B vicinal surfaces in molecular beam epitaxy // J. Cryst. Growth. – 1991. - V. 111. - P. 168-172.

40. Hata M., Watanabe A., and Isu T. Surface diffusion length observed by in situ scanning microprobe reflection high – energy electron diffraction // *J. Cryst. Growth.* – 1991. - V. 111. - P. 83-87.

41. Shitara T., Zhang J., Neave J.H. and Joyce B.A. As/Ga ratio dependence of Ga adatom incorporation kinetics at steps on vicinal GaAs(001) surfaces // *J. Cryst. Growth.* – 1993. - V. 127. - P. 494-498.

42. Ohta K., Kojima T. and Nakagawa T. Anisotropic surface migration of Ga atoms on GaAs(001) // *J. Cryst. Growth.* – 1989. - V. 95. - P. 71-74.

43. Dobson P.J., Joyce B.A., Neave J.H. and Zhang J. Current understanding and applications of the RHEED intensity oscillation technique // *J. Cryst. Growth.* – 1987. - V. 81. - P. 1-8.

44. Ibbetson J.P., Mirin R.P., Mishra U.K., A.C. Gossard Effect of As_4 flux on reflection high-energy diffraction oscillations during growth of GaAs at low temperatures // *J. Vac. Sci. Technol. B.* - 1994. -V. 12. - N. 2. - P. 1050-1052.

45. Dabiran A.M., Nair S.K., He H.D., Chen K.M. and Cohen P.I. Al and Ga diffusion barriers in molecular beam epitaxy // *Surf. Sci.* – 1993. - V. 298. - P. 384-391.

46. Kunkel R., Poelsema B., Verheij L.K., and Cosma G. Reentrant layer-by-layer growth during molecular beam epitaxy of metal-on-metal substrate // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. - V. 65. - N. 6. - P. 733-736.

47. Tsao J.Y., Brennan T.M. and Hammons B.E. Oscillatory As_4 surface rates during molecular beam epitaxy of AlAs, GaAs and InAs // *J. Cryst. Growth.* – 1991. - V. 111. - P. 125-130.

48. Karpov S.Yu., Maiorov M.A. Analysis of V-group molecules sticking to III-V compound surfaces // *Surf. Sci.* – 1995. - V. 344.– P. 11-22.

49. Karpov S.Yu., Maiorov M.A. Model of the adsorption/desorption kinetics on a growing III-V compound surface // *Surf. Sci.* – 1997. - V. 393. - P. 108-125.

50. Tok E.S., Neave J.H., Allegretti F.E., Zhang J., Jones T.S., Joyce B.A. Incorporation kinetics of As_2 and As_4 on GaAs(110) // *Surf. Sci.* – 1997. - V. 371. - P. 277-288.

51. Kawai N.J., Nakagawa T., Kojima T., Ohta K., Kawashima M. Arsenic passivation: a possible remedy for MBE growth-interruption problems // *Electr. Lett.* – 1984. V. 20. - N. 1. - P. 47-48.

52. Garcia J.C., Neri C. and Massies J. A comparative study of the interaction kinetics of As_2 and As_4 molecules with Ga-rich GaAs(001) surfaces // *J. Cryst. Growth.* – 1989. - V. 98. - P. 511-518.

53. Wood C.E.C., Desimone D., Singer K., and Wicks G.W. Magnesium- and calcium-doping behavior in molecular-beam epitaxial III-V compounds // *J. Appl. Phys.* – 1982. - V. 53. - N. 6. - P. 4230-4235.

54. Преображенский В.В. Роль структуры поверхности в формировании слоев GaAs и AlGaAs методом молекулярно лучевой эпитаксии: Диссертация канд. физ.-мат. наук. – Новосибирск, 2000. - С. 135,136.

55. Neave J.H., Larsen P.K., van der Veen J.F., Dobson P.J., Joyce B.A. Effect of arsenic species (As_2 or As_4) on the crystallographic and electronic structure of MBE-grown GaAs(001) reconstructed surfaces // *Surf. Sci.* – 1983. - V. 133. - P. 267-278.

56. Morgan C. G., Kratzer P., and Scheffler M. Arsenic Dimer Dynamics during MBE Growth: Theoretical Evidence for a Novel Chemisorption State of As_2 Molecules on GaAs Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. - V. 82. - N. 24. - P. 4886-4889.

57. Kley A., Ruggerone P., and Scheffler M. Novel Diffusion Mechanism on the GaAs(001) Surface: The Role of Adatom-Dimer Interaction. // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. - V. 79. - P. 5278-5281

58. N. Fazouan, H. Atmani, M. Addou, M. Djafari Rouhani, D. Esteve. Effect of As_2 physisorbed molecules on the photoemission current during growth: simulation of GaAs and GaAlAs deposition // *Mater. Sci. Engi.* – 2003. - N. 101. - P. 128-132.

59. Tsao J.Y., Brennan T.M., Klem J.F. and Hammons B.E. Surface-stoichiometry dependence of As_2 desorption and As_4 “reflection” from GaAs(001) // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1989. - V. 7. - N. 3. - P. 2138-2142.

60. Cho A.Y. GaAs Epitaxy by a molecular beam method: observations of surface structure on the (001) face // J. Appl. Phys. – 1971. - V. 42. - N. 5. - P. 2074-2081.

61. Ott A.K., Casey S.M., Alstrin A.L. and Leone S.R. Chemistry of Arsenic Incorporation during GaAs/GaAs(001) Molecular Beam Epitaxy Probed by Simultaneous Flux Monitoring and Reflection High-Energy Electron Diffraction // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1996. - V. 14. - N. 4. - P. 2742-2752.

62. Yamaguchi H. and Horikoshi Y. Influence of surface reconstruction on the As desorption process from a (001)GaAs surface evaluated by improved high-energy electron-reflectivity measurements // Phys. Rev. B. – 1991. - V. 44. - N. 11. - P. 5897-5900.

63. Yamaguchi H. and Horikoshi Y. As desorption from GaAs and AlAs surfaces studied by improved high-energy electron-reflectivity measurements // J. Appl. Phys. – 1992. - V. 71. - N. 4. - P. 1753-1759.

64. Kabayashi N. and Kobayashi Y. As and P desorption from III-V semiconductor surface in metalorganic chemical vapor deposition studied by surface photo-adsorption // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. - N. 10. – P. 1699-1701.

65. Liang B.W. and Tu C.W. A study of group-V desorption from GaAs and Gap by reflection high-energy electron diffraction in gas-source molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 1992. - V. 72. - N. 7. - P. 2806-2809.

66. Naganuma M. and Takahashi K. GaAs, GaP, and GaAs_{1-x}P_x films deposited by MBE // phys. stat. sol. (a). – 1975. - V. 31. - P. 187-200.

67. Kazuyoshi Tateishi, Mitsuru Naganuma and Kiyoshi Takahashi. Graded-Bandgap III-V Ternary Compound Films by MBE // Jpn. J. Appl. Phys. – 1976. - V. 15. - N5. - P.785-789.

68. Shun-ichi Gonda and Yuichi Matsushima. Effect of substrate temperature on composition ratio x in MBE GaAs_{1-x}P_x // Jpn. J. Appl. Phys. – 1976. - V. 47. - N. 9. - P. 4198-4200.

69. Yuichi Matsushima and Shun-ichi Gonda. Molecular Beam Epitaxy of GaP and GaAs_{1-x}P_x // Jpn. J. Appl. Phys. – 1976. - V. 15. - N. 11. P. 2093-2101.

70. Yasuaki Tatsuoka, Masaya Uemura, Takahiro Kitada, Satoshi Shimomura, Satoshi Hiyamizu. Substrate temperature dependence of surface migration of As atoms during molecular beam epitaxy of GaAsP on a (411)A GaAs substrate // J. Crystal Growth. – 2001. - V. 227–228. P. 266–270.

71. Hou H. Q., Liang B. W., Chin T. P., and Tu C. W. In Situ determination of phosphorus composition in GaAs_{1-x}P_x grown by gas- source MBE // Appl. Phys. Lett. – 1991. - V. 59. - N. 3. - P. 292-294.

72. Liang B.W. and Tu C.W. A study of group-V desorption from GaAs and GaP by reflection high-energy electron diffraction in gas-source molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 1992. - V. 72. - N. 7. - P. 2806-2809.

73. Chin T. P., Liang B. W., Hou H. Q., Ho M. C., Chang C. E., and Tu C. W. Determination of V/III ratios on phosphide surfaces during gas source molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. – 1991. - V. 58. - N. 3. - P. 254-256.

74. Frank Grosse, William Barvosa-Carter, Jennifer J. Zinck, and Mark F. Gyure. Microscopic mechanisms of surface phase transitions on InAs.001 // Phys. Rev. B. - 2002. - V. 66. – 075321. - P. 1-7

75. Tatsuoka Y., Kamimoto H., Kitano Y., Kitada T., Shimomura S., and Hiyamizu S. GaAs/GaAs_{0.8}P_{0.2} quantum wells grown on (n11)A GaAs substrates by molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1999. - V. 17. - N. 3. - P. 1155-1157.

76. Tatsuoka Y., Kamimoto H., Kitada T., Shimomura S., and Hiyamizu S. Surface migration of group V atoms in GaAsP grown on GaAs channeled substrates by molecular beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2000. - V. 18. - N. 3. - P. 1549-1552.

77. Ohtsuka M. and Miyazawa S. Model for molecular beam epitaxy growth over nonplanar surfaces // J. Appl. Phys. – 1988. - V. 64. - P. 3522–3527.

78. Yasuaki Tatsuoka, Masaya Uemura, Takahiro Kitada, Satoshi Shimomura, Satoshi Hiyamizu. Substrate temperature dependence of surface migration of As atoms during molecular beam epitaxy of GaAsP on a (411)A GaAs substrate // J. Crystal Growth. – 2001. - V. 227–228. P. 266–270.

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

80. Lewis B.F., Fernandez R., Madhukar A., Grunthaner F.J. Arsenic-induced intensity oscillations in reflection high-energy electron diffraction measurements // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1986. - V. 4. - N. 2. - P. 560-563.

81. Fernandez R. Reproducible growth conditions by group III and group V controlled incorporation rate measurements // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1988. - V. 6. - N. 2. - P. 745-748.

82. Hou H.Q., Tu C.W. In situ control of As composition in InAsP and InGaAsP grown by gas-source molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. – 1992. - V. 60. - P. 1872-1874.

83. Andre R., Wey S., Tu C.W. Competition between As and P for incorporation during gas-source molecular beam epitaxy of InGaAsP // Journal of Crystal Growth. – 2002. - V. 235. - P. 65–72

84. Foxon C.T. Current understanding of growth mechanisms in III-V MBE // J. Cryst. Growth. – 1989. - V. 95. - P. 11-16.

85. Heckingbottom R. Thermodynamic aspects of molecular beam epitaxy: High temperature growth in the GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs system // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1985. - V. 3. - N. 2. - P. 572-575.

86. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Ченга Л. и Плога К. - М.: Мир, 1989, 65-92с.

87. Seki H. and Koukitu A. Thermodynamic analysis of molecular beam epitaxy of III-V semiconductors // J. Cryst. Growth. – 1986. - V. 78. - P. 342-352.

88. Егоров А.Ю., Ковш А.Р., Жуков А.Е., Устинов В.М., Копьев П.С. Термодинамический анализ процесса роста четверных соединений AIII BV при молекулярно-пучковой эпитаксии на примере соединений $Ga_x In_{1-x} P_y As_{1-y}$ // ФТФ. -1997. - том 31. - N. 10. -С. 1153-1157.

89. Liang B.W., Tu C.W. A kinetic model for As and P incorporation behaviors in GaAsP grown by gas-source molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 1993. - V. 74. - N. 1. - P. 255-259.

90. Tok E.S., Neave J.H., Zhang J., Joyce B.A., Jones T.S. Arsenic incorporation kinetics in GaAs(001) homoepitaxy revisited // Surf. Sci. - 1997. - V. 374. - P. 397-405.

91. Arthur J.R. Surface stoichiometry and structure of GaAs // Surf. Sci. – 1974. - V. 43. - P. 449-461.

92. Galitsyn Yu.G., Moshchenko S.P., and Suranov A.S. Kinetics of incorporation of As_2 on the (001) GaAs surface // Phys. Low-Dim. Struct. – 1998. - V. 7/8. - P. 81-90.

93. Карпов С.Ю., Майоров М.А. Кинетическая модель роста GaAs(001) из молекулярных пучков // Письма в ЖТФ. – 1997. - Т.23. - N. 1. -С. 64-71.

94. Эрвье Ю.Ю. Механизмы кристаллизации GaAs в условиях МЛЭ: Сб. Тез. докл. Приоритетные направления в научном приборостроении - I международная конференция молодых ученых, 1990г. - С. 47.

95. Рузайкин М.П., Эрвье Ю.Ю. О механизмах кристаллизации GaAs(001) из молекулярного пучка: Расш. тез. докл. VIII всесоюзная конференция по росту кристаллов (1992г., г. Харьков). - 1992. –С. 37-38.

96. Преображенский В.В. Роль структуры поверхности в формировании слоев GaAs и AlGaAs методом молекулярно лучевой эпитаксии: Диссертация канд. физ.-мат. наук. – Новосибирск, 2000. - С. 187.

97. Cho A.Y. and Hayashi I. P-N junction formation during molecular-beam epitaxy of Ge-doped GaAs // J. Appl. Phys. – 1971. - V. 42. - N. 11. - P. 4422-4425.

98. Fatt Y.S. Evidence of silicon segregation as a function of arsenic overpressure in GaAs grown by molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 1992. - V. 72. - N. 7. - P. 2846-2849.

99. Massies J., Etienne P., Dezaly F. and Linh N.T. Stoichiometry effects on surface properties of GaAs{100} growth in situ MBE // Surf. Sci. – 1980. - V. 99. - P. 121-131.

100. Chen W., Dumas M., Mao D., and Kahn A. Work function, electron affinity, and band bending at decapped GaAs(001) surfaces // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1992. - V. 10. - N. 4. - P.1886-1890.

101. Duszak R., Palmstrom, and Florez L.T. Dramatic work function variation of molecular beam epitaxially grown GaAs(001) surfaces // J.Vac.Sci. Technol. B. – 1992. - V. 10. - N. 4. - P. 1891-1897.

102. Chadi D.J. Atomic structure of GaAs(001)-(2x1) and (2x4) reconstructed surfaces // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1987. - V. 5. - N. 4. - P. 834-837.

103. Pashley M.D., Haberern K.W., Woodall J.M. The (001) surface of molecular-beam epitaxially grown GaAs studied by scanning tunneling microscopy // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1988. - V. 6. - N. 4. - P. 1468-1471.

104. Biegelsen D.K., Bringans R.D., Northrup J.E., and Swartz L.-E. Surface reconstructions of GaAs(001) observed by scanning tunneling microscopy. - Phys. Rev. B. – 1990. - V. 41. - N. 9. - P. 5701-5706.

105. Farrell H.H. and Palmstrom C.J. Reflection high energy electron diffraction characteristic absences in GaAs(001) (2x4)-As: A tool for determining the surface stoichiometry // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1990. - V. 8. - N. 4. - P. 903-907.

106. Ichimiya A., Xue Q.-K., Hashizume T., Sakurai T. Surface structure of GaAs(001)-(2x4) α , β and γ phases // J.Cryst.Growth. – 1995. - V. 150. - P. 136-143.

107. Drathen P., Ranke W. and Jacobi K. Composition and structure of differently prepared GaAs(100) surfaces by LEED and AES // Surf. Sci. – 1978. - V. 77. - P. 162-166.

108. Chizhov I., Lee G., Willis R., Lubyshev D., Miller D.L. GaAs(001)-"2x3" surface studied by scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. B. – 1997. - V. 56. - N. 3. - P. 1013-1016.

109. de Oliveira A.G., Parker S.D., Droopad R., Joyce B.A. A generalized model for the reconstruction of {001} surfaces of III-V compound semiconductors based on a RHEED study of InSb(001) // Surf. Sci. – 1990. - V. 227. - P. 150-156.

110. Cho A.Y. Morphology of epitaxial growth of GaAs by molecular beam method: the observation of surface structures // J. Appl. Phys. – 1970. - V. 41. - N. 7. - P. 2780-2786.

111. Deparis C. and Massies J. Surface stoichiometry variation associated with GaAs(001) reconstruction transitions // J. Cryst. Growth. – 1991. - V. 108. - P. 157-172.

112. Schmidt W.G. III-V compound semiconductor (001) surfaces // Appl. Phys. A. – 2002. - V. 75. - P. 89–99.

113. MacPherson C.D., Wolkow R.A., Mitchell C.E.J., McLean A.B. Scanning Tunneling Microscopy Study of InP(100)-(2 x 4): An Exception to the Dimer Model // Phys. Rev. Lett. – 1996. - V. 77. - P. 691–694.

114. Frisch A.M., Schmidt W.G., Bernholc J., Pristovsek M., Esser N., Richter W. (2x4) GaP(001) surface: Atomic structure and optical anisotropy // Phys. Rev. B. – 1999. - V. 60. - P. 2488–2494.

115. Schmidt W.G., Bechstedt F., Esser N., Pristovsek M., Schultz C., Richter W. Atomic structure of InP(001)-(2 x 4): A dimer reconstruction // Phys. Rev. B. – 1998. - V. 57. - P. 14596–14599.

116. Ozanyan K.B., Parbrook P.J., Hopkinson M., Whitehouse C.R., Sobiesierski Z., Westwood D.I. In situ monitoring of the surface reconstructions on InP(001) prepared by molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 1997. - V. 82. P. 474-476.

117. Vitomirov I.M., Raisanen A., Brillson L.J., Lin C.L., McInturff D.T., Kirchner P.D., Woodall J.M. Temperature-dependent composition, ordering,

and band bending at GaP(100) surfaces // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1993. - V. 11. - P. 841-847.

118. Pashley M.D. Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001) // Phys. Rev. B. – 1989. - V. 40. - N. 15. - P. 10481–10487.

119. Baillargeon J.N., Cheng K.Y., Hsieh K.C. Surface structure of (100) GaP grown by gas source molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. – 1990. - V. 56. - N. 22. - P. 2201-2203.

120. Zorn M., Junno B., Trepk T., Bose S., Samuelson L., Zettler J.-T., W.Richter. Optical response of reconstructed GaP(001) surfaces // Phys. Rev. B. – 1999. - V. 60. - P. 11557–11563.

121. Yoshikawa. M., Nakamura A., Nomura T., Ishikawa K. Surface Reconstruction of GaP (001) for Various Surface Stoichiometries // Jpn. J. Appl. - 1996 . - Part 1. - V. 35. - P.1205-1208.

122. Newstead S.M., Kubiak R.A.A.and Parker E.H.C. On the practical applications of MBE surface phase diagrams // J.Cryst.Growth. – 1987. - V. 81. - P. 49-54.

123. Daweritz L. and Hey R. Reconstruction and defect structure of vicinal GaAs(001) and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ surfaces during MBE growth // Surf. Sci. – 1990. - V. 236. - P. 15-22.

124. Daweritz L. Surface characterization by RHEED techniques during MBE of GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Superlattices and Microstructures, V. 9, N. 2, 1991, - P. 141-145.

125. Panish M.B. Molecular-beam epitaxy of GaAs and InP with gas sources for As and P // J. Electrochem. Soc. – 1980. - V. 127. - N. 12. - P. 2729-2733.

126. Van Hove J.M., Cohen P.J., Lent C.S. Disorder on GaAs(001) surfaces prepared by molecular beam epitaxy // J.Vac.Sci. Technol. A. – 1983. - V. 1. - N. 2. - P. 546-550.

127. Van Hove J.M. and Cohen P.J. Development of steps on GaAs during molecular beam epitaxy // J.Vac.Sci. Technol. – 1982. - V. 20. - N. 3. - P. 726-729.

128. Chatillon C, Harmand J.C., and Alexandre F. Thermodynamic analysis of GaAs growth by molecular beam epitaxy at the surface structure transition from 3x1 to 4x2 // J.Cryst.Growth. – 1993. - V. 130. - P. 451-458.

129. Wang Y.H., Liu W.C., Chang C.Y., and Liao S.A. Surface morphologies of GaAs layers grown by arsenic pressure- controlled molecular beam epitaxy // J.Vac.Sci. Technol. B. – 1986. - V. 4. - N. 1. - P. 30-36.

130. Deparis C. Ph.D. - Institut National Polytechnique de Grenoble, 1991.

131. Briones F., Golmayo D., Gonzalez L. and De Miguel J.L. Surface stoichiometry and morphology of MBE grown (001)GaAs through the analysis of RHEED oscillations // Jpn. J. Appl. Phys. -1985. - V. 24. - N. 6. - P. 478-480.

132. Wood C.E.C., Stanley C.R., Wicks G.W. and Esi M.B. Effect of arsenic dimer/tetramer ratio on stability of III-V compound surfaces grown by molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 1983. - V. 54. - P. 1868-1871.

133. Osakabe N., Tanishiro Y., Yagi K., Honjo G. Direct observation of the phase transition between the (7x7) and (1x1) structures of clean (111) silicon surfaces // Surf. Sci. – 1981. - V109. - P. 353-366.

134. Лубышев Д.И. МЛЭ GaAs при сильном легировании кремнием и бериллием и изовалентном легировании индием: Диссертация к.ф.-м.н. - Новосибирск, 1993.

135. Künzel H., Knecht J., Jung H., Wünstel K., and Ploog K. The effect of arsenic vapor species on electrical and optical properties of GaAs grown by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. A. – 1982. - V. 28. - P. 167-173.

136. Журавлев К.С., Калагин А.К., Мошегов Н.Т., Торопов А.И., Шамирзаев Т.С., Шегай О.А. Влияние температуры зоны крекинга твердотельного источника мышьяка на состав фоновых примесей в

GaAs, полученном методом молекулярно-лучевой эпитаксии // ФТП. -Т. 30. - В. 9, - 1996, С. 1704-1717.

137. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Корицкого Ю.В., Пасынкова В.В., Тареева Б.М. - 3-е перераб. изд. –Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1988г. - Т3. С.310.

138. Krusor B.S. and Bachrach R.Z. Two-stage arsenic cracking source with integral getter pump for MBE growth // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1983. - V. 1. - N. 2. - P. 138-141.

139. Stanley C.R., Holland M.C., Kean A.H., Chamberlain J.M., Grimes R.T. and Stanaway M.B. $4 \times 10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ peak electron mobilities in GaAs grown by solid source MBE with As_2 // J. Cryst. Growth. - 1991 - V. 111. - P. 14-19.

140. Chand N. Growth of high quality AlGaAs/GaAs heterostructures by molecular beam epitaxy for photonic and electronic device applications // Thin Solid Films. – 1993. - V. 231. - P. 143-157.

141. Hellman E.S., Pitner P.M., Harwit A., Liu D., Yoffe G.W., and Harris J.S. Jr. molecular beam epitaxy of gallium arsenide using direct radiative substrate heating // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1986. - V. 4. - N. 2. - P. 574-577.

142. Zhi-Biao Hao, Zai-Yuan Ren, Wen-Ping Guo, Yi Luo. Studies on incorporation of As_2 and As_4 in III–V compound semiconductors with two group V elements grown by molecular beam epitaxy // J. Crystal Growth. – 2001. - V. 224. - P. 224–229.

143. Hasegawa S., Sato K., Torii S., Nakashima H. Growth parameter dependence of step patterns in AlGaAs molecular beam epitaxy on vicinal GaAs(110) inclined toward (111)A // J. Cryst. Growth. – 1997. - V175/176. - P. 1075-1080.

144. Lee R.-L., Schaffer W.J., Chai Y.G., Liu D., and Harris S. Material effect on the cracking efficiency of molecular beam epitaxy arsenic cracking furnaces // J. Vac. Sci. Technol. B. 1986. - V. 4. - N. 2. -- P. 568-570.

145. Garcia J.C., Barski A., Contour J.P. and Massies J. Dimer arsenic source using a high efficiency catalytic cracking oven for molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. - V. 51. - N. 8. - P. 593-595.

146. Miller D.L., Bose S.S., and G.J. Sullivan. Design and operation of a valved solid-source As_2 oven for molecular beam epitaxy // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1990. - V. 8. - P. 311-315

147. Mohamed Tmar, Armand Gabriel, Christian Chatillon and Ibrahim Ansara. Critical analysis and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams in the III-V compounds: The In-P and Ga-P systems. // *J. Cryst. Growth.* – 1984. - V. 68 - P. 557-580.

148. Weisbuch C., Dingle R., Petroff P.M., Gossard A.C., and Wiegmann W. Dependence of the structural and optical properties of GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs multiquantum-well structures on growth temperature // *Appl. Phys. Lett.* – 1981. - V. 38. - N. 11. - P. 840-842.

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

150. Katzer D.S. and Shanabrook B.V. Comparison of optical pyrometry and infrared transmission measurements on indium-free mounted substrates during molecular-beam epitaxial growth // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1993. - V. 11. - N. 3. - P. 1003-1006.

151. Lee H., Nouri N., Colvard C. and Ackley D. Comparison of RHEED during MBE growth and the quality of AlGaAs:Si on (100) and misoriented GaAs substrates // *J. Cryst. Growth.* - 1989. - V. 95. - P. 292-295.

152. Mizutani T. Correct substrate temperature monitoring with infrared optical pyrometer for molecular-beam epitaxy of III-V semiconductors // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1988. - V. 6. - N. 6. - P. 1671-1677.

153. Alexandre F., Goldstein L., Leroux G., Joncour M.C., Thibierge H., and Rao E.V.K. Investigation of surface roughness of molecular beam epitaxy Ga_{1-x}Al_xAs layers and its consequences on GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs heterostructures // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1985. - V. 3. - N. 4. - P. 950-955.

154. Mesrine M., Massies J., Deparis C., Grandjean N., and Vanelle E. Real-time investigation of In surface segregation in chemical beam epitaxy of $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{P}$ on GaAs(001) // Appl. Phys. Lett. – 1996. - V. 68. - N. 25. - P. 3579-3581.

155. Семягин Б.Р. Рост и легирование GaAs(001) при низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии: Диссертация канд. физ.-мат. наук. – Новосибирск, 2002. - С. 87-90.

156. Woolf D.A., Westwood D.I., and Williams R.H. The homoepitaxial growth of GaAs(111)A and (111)B by molecular beam epitaxy: an investigation of the temperature-dependent surface reconstruction and bulk electrical conductivity transitions // Semicond. Sci. Technol. – 1993. - V8. - P. 1075-1081.

157. Cho A.Y. Bonding direction and surface-structure orientation on GaAs (001). // J. Appl. Phys. – 1976. - V. 47. - N. 7. - P. 2841-2843.

158. Lee W.S., Yoffe G.W., Schlom D.G. and Harris J.S. Jr. Accurate measurement of MBE substrate temperature // J. Cryst. Growth. -1991.- V. 111. - P. 131-135.

159. Neave J.H. and Joyce B.A. Temperature range for growth of autoepitaxial GaAs films by MBE // J. Cryst. Growth. – 1978. - V. 43. - P. 204-208.

160. Saletes A., Massies J., Neu G., Contour J.P. Effect of As_4/Ga flux ratio on electrical properties of NID GaAs layers grown by MBE // Electronic Letters. – 1984. - V. 20. - N. 21. - P. 872-874.

161. Melloch M.R. Molecular beam epitaxy for high electron mobility modulation-doped two-dimensional electron gas. // Thin Solid Films. .- 1993. - V. 231 - P. 74-85.

162. Heiblum M., Mendez E.E., and Osterling L. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of high purity GaAs and AlGaAs // J. Appl Phys. – 1983. - V. 54. - N. 12. - P. 6982-6988.

163. Davies G. J. and Williams D. The technology and physics of molecular beam epitaxy / Plenum (1985, New York); ed. by E. H. C. Parker. – 1985. – P. 38.

164. Tsao J.Y., Brennan T.M., and Hammons B.E. Reflection mass spectrometry of As incorporation during GaAs molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. – 1988. - V. 53. - N4. - P. 288-290.

165. Factor D., Vesely M. and Harman R. New method for III/V flux ratio calibration in MBE systems from arsenic pressure measurement // J. Cryst. Growth. – 1993. - V. 126. - P. 499-501.

166. Семягин Б.Р. Рост и легирование GaAs(001) при низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии: Диссертация канд.физ.-мат.наук. – Новосибирск, 2002. - С. 80-83.

167. Преображенский В.В. Роль структуры поверхности в формировании слоев GaAs и AlGaAs методом молекулярно лучевой эпитаксии: Диссертация канд.физ.-мат.наук. – Новосибирск, 2000. - С. 96-97, 103-104.

168. Преображенский В.В. Роль структуры поверхности в формировании слоев GaAs и AlGaAs методом молекулярно лучевой эпитаксии: Диссертация канд.физ.-мат.наук. – Новосибирск, 2000. С. 65-73.

169. Семягин Б.Р. Рост и легирование GaAs(001) при низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии: Диссертация канд.физ.-мат.наук. – Новосибирск, 2002. - С.68-72.

170. Преображенский В.В. Роль структуры поверхности в формировании слоев GaAs и AlGaAs методом молекулярно лучевой эпитаксии: Диссертация канд.физ.-мат.наук. – Новосибирск, 2000. - С. 77-82.

171. Moison J. M., Bensoussan M., and Houzay F. Epitaxial regrowth of an InAs surface on InP: An example of artificial surfaces // Phys. Rev. B. - 1986. - V. 34. - P. 2018–2021.

172. Зенгуил Э. Физика поверхности. –М.: Мир, 1990. – С. 137

173. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989.

174. Пинскер З.Г. Дифракция электронов. -М: Гостехиздат, 1949.

175. Мошегов Н.Т. Исследование процессов формирования короткопериодных сверхрешеток InAs/GaAs и GaAs/AlAs при молекулярно-лучевой эпитаксии: Диссертация к.ф.-м.н., Новосибирск, 1997.

176. Microcal Origin 6.0 (<http://www.microcal.com>): scientific graphing software / OriginLab Corporation; OriginLab publishes scientific graphing software and data analysis software.

177. Преображенский В.В., Мигаль В.П., Лубышев Д.И. Температурные переходы сверхструктуры на поверхностях {100} GaAs и InAs // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. - N. 9. С.156-158.

178. Preobrazhenskii V.V., Putyato M.A., Pchelyakov O.P., Semyagin B.R. Surface structure transition on (001) GaAs during MBE // J. Crystal Growth. – 1999. - V. 201/202. - P. 166-169.

179. Neil B. Reynolds. Studies with an ionization gauge // J. Physics. – 1931. - V1. - P. 182-191.

180. Alpert D. New Developments in the Production and Measurement of Ultra High Vacuum // J. Appl. Phys. – 1953. -V. 24. N. 7.

181. SRS Bayard-Alpert Gauge Calibration Service (www.thinksrs.com): Bayard-Alpert Ionization Gauges IGC100 / Stanford Research Systems.

182. Hancock B.R. and Kroemer H. Relation between growth conditions and reconstruction on InAs during molecular beam epitaxy using As₂ source // J. Appl. Phys. - 1984- V. 55. - N. 12. – С. 4239-4243.

183. Flaim T. A. and Ownby P. D. Observations on Bayard-Alpert ion gauge sensitivities to various gases // J. Vac. Sci. Technol. – 1971. - V. 8. - P. 661-662.

184. Robert S. Freund, Robert C. Wetzel, Randy J. Shul, and Todd R. Hayes. Cross-section measurements for electron-impact ionization of atoms // Physical Review A. – 1990. -V. 41. – 1990. – P. 3575

185. Григорьев И.С., Мейлихова Е.З. Физические величины: справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991.

186. Deutsch H., Becker K., and Märk T.D. Calculation of absolute electron-impact ionization cross-sections of dimers and trimers // Eur. Phys. J. D. – 2000. - V12. - P. 283-287

187. Преобразователь манометрический ионизационный ПМИ-27 (<http://www.vacuum.ru/vacuum.html>): Техническое описание и инструкция по эксплуатации / ЮР.2.832.000.ТО.

188. Преображенский В.В. Роль структуры поверхности в формировании слоев GaAs и AlGaAs методом молекулярно лучевой эпитаксии: Диссертация канд.физ.-мат.наук. – Новосибирск, 2000. - С. 98-101.

189. Preobrazhenskii V.V., Putyato M.A., Pchelyakov O.P., Semyagin B.R. Experimental determination of the incorporation factor of As₄ during molecular beam epitaxy of GaAs // J. Cryst. Growth. – 1999. - V. 201/202. - P. 170-173.

190. Преображенский В.В. Роль структуры поверхности в формировании слоев GaAs и AlGaAs методом молекулярно лучевой эпитаксии: Диссертация канд.физ.-мат.наук. – Новосибирск, 2000. - С. 173-175.

191. Преображенский В.В., Путятю М.А., Семягин Б.Р. Контроль параметров процесса молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs при низких температурах роста // ФТП. – 2002. - Т. 36. - В. 8. - С. 897-901.

192. Wallart X., Priester C., Deresmes D., Gehin T., and Mollot F. Why do (2×4) GaAs and InAs (001) surfaces exposed to phosphorus have so different behavior? Elastic strain arguments // Appl Phys. Lett. – 2002. – V. 81. - N. 6. - P. 1086-1088.

193. Sorokin E., Naumov S., Sorokina I.T., Rubtsova N.N., Preobrazhenskii V.V., Kovalyov A.A., Putyato M.A., Pchelyakov O. P. Nanophotonic hybrid dielectric-InGaAs-InP devices with quantum well saturable absorber for few optical cycle pulse generation at 1.5 μm: 11-th

International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". (23-28 June 2003 г. St. Petersburg). - P. 18-21.

194. Семягин Б.Р., Путято М.А., Преображенский В.В. Контроль параметров процесса молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs при низких температурах роста: Тезисы докладов. V Российская конференция по физике полупроводников (10-14 сентября 2001 г., Нижний Новгород). - Т2 - С. 388.

195. Путято М.А. , Семягин Б.Р., Фёклин Д.Ф., Преображенский В.В. , Пчеляков О.П. Фазовая диаграмма поверхности (001)InP и (001)GaP при молекулярно-лучевой эпитаксии: Тезисы докладов. V Российская конференция по физике полупроводников (10-14 сентября 2001 г., Нижний Новгород). -Т. 2. С. 282.

196. Преображенский В.В., Путято М.А., Семягин Б.Р., Фёклин Д.Ф. Использование InP в качестве источника фосфора при выращивании фосфорсодержащих соединений $A^{III}B^V$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии: Материалы конференции. Восьмая Российская конференция "Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V" GaAs-2002 (1-4 октября 2002 г., Томск). – С. 223-225.

197. Преображенский В.В., Путято М.А., Семягин Б.Р., Фёклин Д.Ф. Определение плотности молекулярного потоков элементов III и V группы по показаниям ионизационного вакуумметра в установках молекулярно-лучевой эпитаксии: Материалы конференции. Восьмая Российская конференция "Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V" GaAs-2002 (1-4 октября 2002 г., Томск). – С. 221-222.

198. Преображенский В.В., Путято М.А., Семягин Б.Р., Фёклин Д.Ф. Получение твердых растворов GaP_xAs_{1-x} , InP_xAs_{1-x} , $In_yGa_{1-y}P_xAs_{1-x}$, на GaAs(001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии: Материалы конференции. Восьмая Российская конференция "Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V" GaAs-2002 (1-4 октября 2002 г., Томск). - С. 169-170.

199. Путьто М.А., Преображенский В.В., Семягин Б.Р., Фёклин Д.Ф. Эффективность встраивания фосфора из потока молекул $P_2(P_4)$ при молекулярно-лучевой эпитаксии GaP: Тез. док. Международная конференция "Современные проблемы физики и высокие технологии" (29 сентября – 4 октября 2003 г., г. Томск). - С. 147-148.

200. Путьто М. А. , Преображенский В. В. , Семягин Б. Р. , Фёклин Д. Ф. , А. П. Василенко, Получение твёрдых растворов AlP_xAs_{1-x} , GaP_xAs_{1-x} , InP_xAs_{1-x} методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Влияние температуры подложки и скорости роста на состав твёрдого раствора в подрешётке пятой группы: Тезисы докладов. VI Российская конференция по физике полупроводников (27-31 октября 2003 г., г. Санкт-Петербург). - С. 254-255.