

Фасетирование поверхности арсенида галлия, близкой по ориентации к (100), в условиях неравновесного массопереноса

© М.В. Байзер, В.Ю. Витухин, И.В. Закурдаев, А.И. Руденко

Рязанская государственная радиотехническая академия,
391000 Рязань, Россия

(Получена 7 июля 1997 г. Принята к печати 30 октября 1997 г.)

Методом дифракции медленных электронов исследована поверхность GaAs, отклоненная на 3° от (001), при нагреве в вакууме до температуры $T = 550^\circ\text{C}$ в поле градиента температуры $\nabla T \simeq 50$ град/см. При отсутствии ∇T на поверхности образуется структура (1×4) , которая сохраняется при отжиге в течение 1 ч. При наличии ∇T по направлениям [110] появляются дублеты, характерные для фасетированной поверхности. Аналогичная картина наблюдается после отжига кристаллов без ∇T при $T = 650 \div 700^\circ\text{C}$, когда становится заметным испарение мышьяка. Рассчитана величина теплоты переноса атомов Q^* , которая составляет 2.3 эВ и близка к Q^* у переходных металлов, что связывается с эффектом фононного увлечения атомов.

1. Введение

В последние годы определенное внимание уделяется процессу фасетирования вициальных граней кристаллов GaAs в связи с проблемой создания квантовых структур пониженной размерности. В [1] теоретически, а в [2] экспериментально показана возможность использования фасетированной поверхности для выращивания структур с одномерным электронным газом. В [3] обнаружено влияние длины фасеток на величину квантовых точек InAs на поверхности GaAs. В [4] ставится задача создания эшелонов ступеней правильной формы, покрывающих всю поверхность кристалла.

В [4,5] наблюдали с применением метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) фасетирование граней, близких по ориентации к (100). У кристалла GaAs поверхностная энергия граней (γ) изменяется в следующем порядке: $\gamma(100) > \gamma(110) > \gamma(111)$, и при отжиге кристаллов в условиях термодинамического равновесия наиболее вероятно образование фасеток ("естественной шероховатости") на поверхностях, близких по ориентации к (111). Вициальные грани, близкие по ориентации к (100) и при определенных ориентациях к (110), должны быть устойчивы по отношению к процессу фасетирования. Авторы [4] отмечают, что наблюдаемая перестройка вициальной грани (100), возможно, связана как с неравномерностью температуры нагрева подложки и потока мышьяка на поверхности, так и с неконгруэнтным разложением GaAs.

В настоящей работе с использованием дифракции медленных электронов (ДМЭ) изучено изменение морфологии поверхности GaAs при отжиге кристаллов в условиях, близких к термодинамическому равновесию и существенно неравновесных, когда происходит заметное испарение мышьяка или дрейф атомов вдоль поверхности под действием градиента температуры.

2. Техника эксперимента и результаты

Объектами исследования были вициальные грани, разориентированные на 3° относительно (001) в сторону [110] (далее по тексту — вициаль (001)) и на 4° относительно (110) в сторону [010] (вициаль (110)). Пластины толщиной 400 мкм вырезались из монокристалла арсенида галлия марки АГЧТ-1, легированного теллуром до концентрации $N = (4 \div 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Поверхность пластин обрабатывалась по стандартной методике, используемой в технологии молекулярно-пучковой эпитаксии [5]. На конечной стадии прямоугольные образцы размерами $10 \times 15 \text{ мм}^2$, вырезанные из пластин, дополнительно обрабатывались в режиме электрополировки в 3%-м растворе NaOH, что обеспечивало

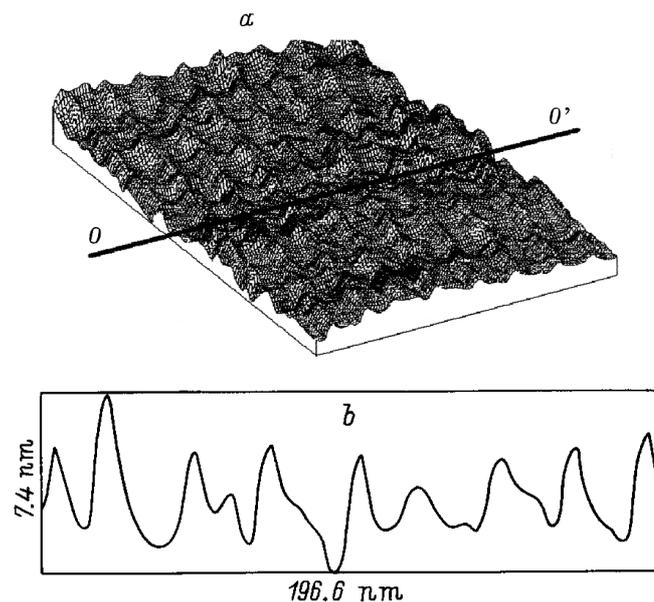


Рис. 1. СТМ-изображение фасетированной поверхности арсенида галлия после пассивации: *a* — трехмерное изображение участка площадью $\sim 297 \times 196 \text{ нм}^2$, *b* — сечение по направлению $O-O'$.

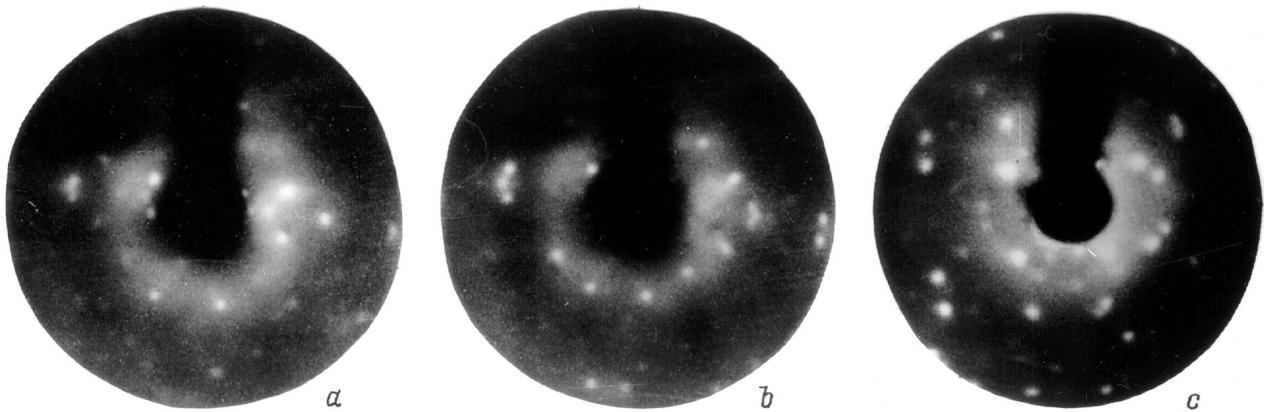


Рис. 2. Электронограммы вицинальной грани GaAs (001) при высокотемпературном отжиге: *a* — первоначальное изображение после ионной очистки при $T = 610^\circ\text{C}$ в течение времени $t = 10$ мин; *b* — после дополнительного отжига при $T = 620^\circ\text{C}$, $t = 10$ мин; *c* — после дополнительного отжига при $T = 650^\circ\text{C}$, $t = 20$ мин.

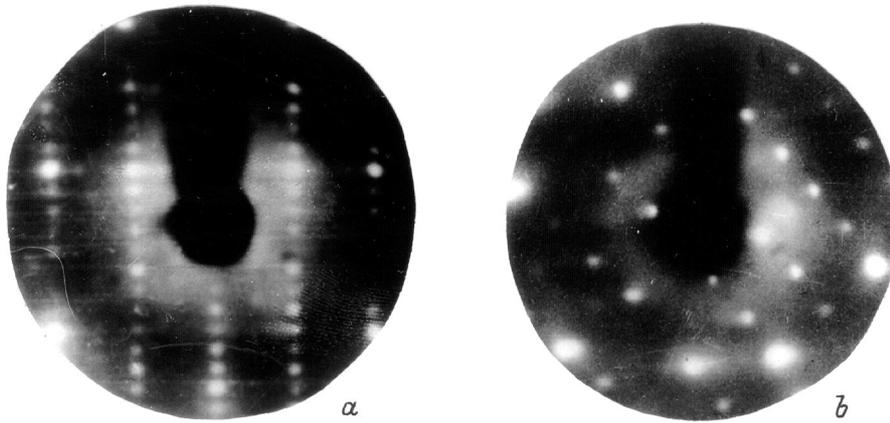


Рис. 3. Электронограммы поверхности GaAs при низкотемпературном отжиге: *a* — вицираль (001) после отжига при $T = 550^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин; *b* — вицираль (110) после отжига при $T = 550^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин.

пассивацию поверхности и возможность контроля морфологии поверхности с использованием сканирующего туннельного микроскопа, работающего в атмосферных условиях [6]. На СТМ-изображениях можно было видеть как атомарно-гладкие участки, так и покрытые периодическим рельефом в виде фасеток со средней шириной террас приблизительно 20 нм и высотой 7 нм (рис. 1). Фасетки занимают большую часть поверхности образцов. Предположительно фасетки являются результатом травления поверхности при химической обработке.

Отжиг образцов и наблюдение картин дифракции медленных электронов проводились в комплексной установке на базе высоковакуумной камеры фирмы "Riber" при давлении $p = 2 \cdot 10^{-8}$ Па. Контроль чистоты поверхности осуществляли методом оже-электронной спектроскопии. Установка снабжена системой ионного травления. Образцы наклеивались на кристаллодержатель при помощи индиевой фольги чистотой 7N. Температуру кристаллодержателя T измеряли алюмель-хромелевой термопарой. Электронограммы наблюдались при ком-

натной температуре, энергия электронов изменялась в пределах $110 \div 130$ эВ. Диаметр электронного пучка на поверхности образца составлял примерно 1 мм.

После предварительного отжига образцов при $T = 600^\circ\text{C}$ остатки углерода ($\sim 3\%$ от монослоя) удалялись ионным травлением. Плотность ионов аргона составляла 3 мкА/см^2 при энергии 500 эВ. Для восстановления аморфизованного слоя после ионного травления образцы отжигались в течение 10 мин при $T = 610^\circ\text{C}$. Электронограмма для вицинали (001) после отжига приведена на рис. 2, *a*. Проявляются рефлексы без четко выраженной симметрии, видны парные рефлексы (дублеты), что говорит о структурном несовершенстве поверхности. Подготовленные подобным образом образцы отжигались в различных режимах.

1. Высокотемпературный отжиг. Вицираль (001). Температура ступенчато поднималась до 700°C . После первого отжига при $T = 620^\circ\text{C}$ в течение 10 мин электронограмма представлена на рис. 2, *b*. Количество рефлексов практически не изменилось, но расстояние

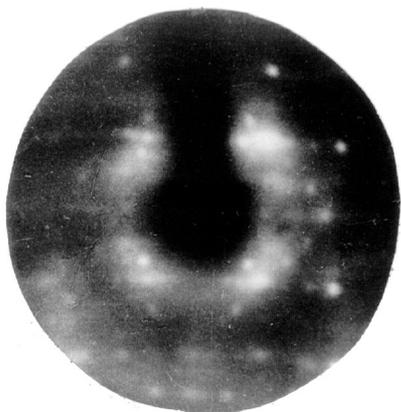


Рис. 4. Электронограмма вицинальной грани GaAs (001) при отжиге в поле градиента температуры $\nabla T \simeq 50$ град/см, $T = 550^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин.

между рефлексами, образующими дублеты, увеличилось (ср. с рис. 2, *a*). При увеличении температуры до 650°C (время отжига 20 мин) яркость рефлексов и их количество возрастают, большинство рефлексов проявляются в виде дублетов (рис. 2, *c*). Испарение атомов мышьяка приводит к коагуляции атомов галлия в капли, что проявляется в виде кольцевого расположения рефлексов. Изучение образца после отжига в растровом электронном микроскопе показало наличие на поверхности фасеток, ориентированных вдоль [110]; края фасеток декорированы каплями галлия. Наблюдаемая картина близка к СТМ-изображениям поверхности вицинали (001) после отжига при температуре 670°C и избыточном давлении мышьяка, приведенным в [5]. Отжиг при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 60 мин приводит к увеличению размера фасеток на фоне роста размера капель галлия. Ступени хорошо видны в оптическом микроскопе, длина терасс составляет $5 \div 7$ мкм, капли галлия располагаются вдоль краев ступеней. Поверхность образца приобретает матовый вид.

2. Низкотемпературный отжиг. Вицираль (001). После отжига при $T = 610^\circ\text{C}$ (рис. 2, *a*) температура понижалась до $T = 550^\circ\text{C}$ и отжиг проводился в течение 30 мин. Электронограмма представлена на рис. 3, *a*. Рефлексы выстраиваются вдоль направления [110], образуя структуру (1×4) . Промежуточные рефлексы и дублеты не наблюдаются. Поверхность нивелируется. Два повторных отжига по 15 мин не изменяют картину рефлексов.

3. Низкотемпературный отжиг. Вицираль (110). Режим отжига аналогичен предыдущему. Электронограмма приведена на рис. 3, *b*. Образуется структура (1×1) , характерная для грани (110). Поверхность нивелируется, образование фасеток не наблюдается.

4. Низкотемпературный отжиг в поле градиента температуры. Вицираль (001). После отжига при $T = 610^\circ\text{C}$, температура в зоне наблюдения за поверхностью понижалась до $T = 550^\circ\text{C}$ и отжиг проводился при неравномерном распределении темпе-

ратуры вдоль образца. Градиент температуры составлял $\nabla T \simeq 50$ град/см. Направление градиента совпадало с направлением [110]. Отжиг проводился в течение 30 мин. Электронограмма (рис. 4) по своему виду близка к полученным при высокотемпературном отжиге. Сохраняются элементы структуры (1×4) на фоне появления промежуточных рефлексов и дублетов.

3. Обсуждение результатов

Как видно из электронограмм (рис. 3, *a, b*), при отжиге вициналей (001) и (110) в условиях, близких к термодинамическому равновесию, когда испарение мышьяка с поверхности компенсируется диффузией из объема [7], образование фасеток не наблюдается. В то же время на грани, близкой по ориентации к (111), имеющей минимальную поверхностную энергию, фасетки легко образуются при кратковременном отжиге уже при $T = 300^\circ\text{C}$ [7]. Процесс идентичен наблюдаемому на металлах [8], т.е. образование фасеток на вицинальных гранях GaAs, близких по ориентации к (100) и (110), имеющих не минимальную поверхностную энергию, по-видимому, обусловлено кинетикой диффузионных процессов. Механизм образования фасеток при сублимации или конденсации атомов исследован во многих работах, например, для вицинали (110) GaAs в [9]. Поэтому более подробно рассмотрим процесс фасетирования, вызванный термодиффузией атомов.

Процесс образования фасеток, вызванный термодиффузией или электродиффузией атомов, имеет пороговый характер. Внешняя сила, вызывающая массоперенос, должна превышать силу, обусловленную кривизной поверхности (лапласовское давление) [10]. Согласно термодинамике необратимых процессов, силу, вызывающую термодиффузию атомов, можно записать в виде

$$F = (Q^*/T)\nabla T, \quad (1)$$

где Q^* — теплота переноса (эффективное количество тепла, переносимое атомом в процессе диффузии).

Полупроводники характеризуются большим вкладом фононов в процесс теплопроводности. Поток фононов как квазичастиц вызывает поток атомов (фононный ветер). Фононная составляющая теплоты переноса [11]

$$Q^* = \frac{\sigma}{v} \kappa T, \quad (2)$$

где σ — сечение рассеяния фононов активированным (диффундирующим) атомом, v — скорость звука, κ — фононная составляющая коэффициента теплопроводности.

Для GaAs можно принять: минимальное значение $\sigma \sim 10^{-15} \text{ см}^2$ [11,12], $v = 4 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ и $\kappa = 0.16 \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$ при $T = 900 \text{ К}$ [12]. Подставляя эти значения в соотношение (1), получаем $Q^* = 2.3 \text{ эВ}$. Оценка вклада кинетического и электронного механизмов увлечения атомов дает пренебрежимо малую величину по сравнению с полученным значением.

Подставляя в (1) рассчитанное значение Q^* , $\nabla T = 50$ град/см и $T = 820$ К, получаем $F = 0.14$ эВ/см. У переходных металлов пороговое значение внешней силы, вызывающей фасетирование, составляет $0.2 \div 0.3$ эВ/см [8]. Учитывая, что поверхностная энергия GaAs в $1.5 \div 2$ раза ниже поверхностной энергии переходных металлов, полученное значение F близко к пороговому.

По скорости роста фасеток можно оценить коэффициент поверхностной диффузии атомов D_s . Предполагая, что массоперенос происходит в пределах развивающейся фасетки, что подтверждается результатом работы [13], в которой с применением СТМ исследовано фасетирование кремния при электродиффузии, не трудно рассчитать скорость дрейфа атомов. При отжиге кристалла GaAs в течение $t = 30$ ч, в условиях, когда $\nabla T = 150$ град/см и температура отжига в зоне наблюдения за поверхностью $T = 550^\circ\text{C}$, мы наблюдали образование волноподобных фасеток с периодом до 6 мкм и высотой 1 мкм. Образование подобных фасеток возможно при скорости дрейфа атомов $V = 1 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Тогда по формуле $V = (D_s/kT)F$ находим $D_s = 2 \cdot 10^{-9}$ см²/с. В [9] для грани (110) получено $D_s = 2.5 \cdot 10^{-9}$ см²/с, в [14] для грани (001) $D_s = 0.4 \cdot 10^{-9}$ см²/с. Последнее значение D_s получено для миграции галлия по поверхности, обогащенной галлием. В [14] показано, что коэффициент поверхностной диффузии галлия по поверхности, обогащенной мышьяком, на 2 порядка ниже. Отсюда можно предположить, что наблюдаемый процесс фасетирования определяется термодиффузией галлия по поверхности кристалла и рассчитанная величина Q^* , по-видимому, относится к атомам галлия.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что образование эшелонов ступеней на вицинальных гранях GaAs, близких по ориентации к (100), возможно при отжиге кристаллов в условиях, когда происходит испарение или конденсация мышьяка, или вдоль поверхности организуется поток атомов за счет эффектов термодиффузии или электродиффузии.

Список литературы

- [1] А. Monakov, А. Shik. *Abstracts of Invited Lectures of International Symposium "Nanostructures"* (St. Petersburg, Russia, 1994) p. 159.
- [2] В.И. Кадушкин, В.А. Кульбачинский, Е.В. Богданов, А.П. Сенечкин. ФТП, **28**, 1889 (1994).
- [3] Н.Н. Леденцов, М.В. Максимов, Г.Э. Цырлин, В.Н. Петров, Г.М. Гурьянов. ФТП, **29**, 1295 (1995).
- [4] А.О. Голубок, Г.М. Гурьянов, Н.Н. Леденцов, В.Н. Петров, Ю.Б. Самсоненко, С.Я. Типисев, Г.Э. Цырлин. ФТП, **28**, 515 (1994).
- [5] А.О. Голубок, Г.М. Гурьянов, Н.Н. Леденцов, В.Н. Петров, Ю.Б. Самсоненко, С.Я. Типисев, Г.Э. Цырлин. ФТП, **28**, 904 (1994).
- [6] В.Ю. Витухин, И.В. Закурдаев, О.В. Киреева, А.И. Руденко. Изв. РАН. Сер. физ., **60**, N 7, 180 (1996).
- [7] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, T.G. Van Oirschot. Surf. Sci., **72**, 95 (1978).
- [8] И.В. Закурдаев. Изв. АН СССР. Сер. физ., **40**, N 8, 1554 (1976).
- [9] M. Krishnamurthy, M. Wasserman, D.R. Williams, P.M. Petroff. Appl. Phys. Lett., **62**, 1922 (1993).
- [10] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. *Диффузионные процессы на поверхности кристалла* (М., Энергоатомиздат, 1984) с. 124.
- [11] В.Б. Фикс. *Ионная проводимость в металлах и полупроводниках* (М., Наука, 1969) с. 296.
- [12] Дж. Драбл, Г. Голдсмит. *Теплопроводность полупроводников* (М., ИЛ, 1963) с. 266.
- [13] Н. Tokumoto, K. Miki, Y. Morito, T. Sato, M. Iwatsuki, M. Suzuki, T. Fukuda. Ultramicroscopy, **42–44**, 816 (1992).
- [14] S. Nagata, T.A. Tanaka. J. Appl. Phys., **48**, 940 (1977).

Редактор Л.В. Шаронова

Vicinal GaAs(100) surface facing under nonequilibrium mass transfer conditions

M.V. Bayzer, V.J. Vitoukhin, I.V. Zakourdaev, A.I. Rudenko

Ryazan State Radio-Engineering Academy,
391000 Ryazan, Russia

Abstract The GaAs surface has been studied by means of Low Energy Electron Diffraction (LEED). GaAs samples misoriented by 3° from (001) have been heated up to $T = 550^\circ\text{C}$ under vacuum conditions in the presence of temperature gradient field $\nabla T \sim 50$ deg/sm. Surface structure (1×4) formed in the absence of the temperature gradient and was kept at annealing during one hour. The LEED pattern doublets appeared in the presence of ∇T along [110] direction, that is typical for faceting surface. Similar patterns have been observed after annealing of the crystals at $T = 650 \div 700^\circ\text{C}$ without any temperature gradient, when the arsenide evaporation increases. Calculated value of atom heat transfer was 2.3 eV and agrees with that of one of transition metals. We explain this fact by the phonon drag effect.

Fax: (0912)72-22-15(Zakourdaev)

E-mail: uurrnici@rricnit.ruazan.su(Zakourdaev)