

## ИЗМЕНЕНИЕ КАРТИНЫ МУАРА НА ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЯХ As-КЛАСТЕРОВ В *LT-GaAs* ПРИ УМЕНЬШЕНИИ ИХ РАЗМЕРОВ

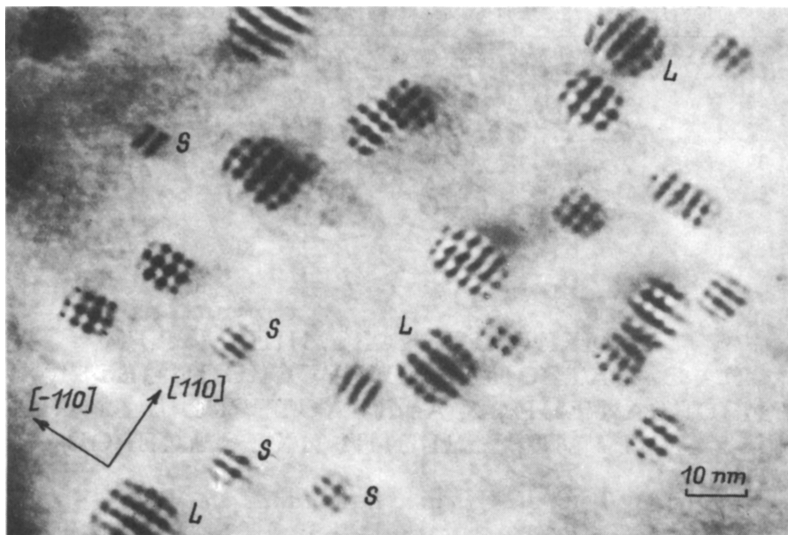
© Н.А.Берт, В.В.Чалдышев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 12 февраля 1996 г. Принята к печати 19 февраля 1996 г.)

Проведены электронно-микроскопические исследования арсенида галлия, полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой ( $200^\circ\text{C}$ ) температуре (*LT-GaAs*), в котором в результате отжига при  $600^\circ\text{C}$  происходит преципитация избыточного мышьяка. С использованием техники муара показано, что уменьшение размеров As-кластеров от 10–12 до 3 нм приводит к значительным изменениям межплоскостных расстояний в изначально гексагональной структуре мышьяка. Эти изменения не согласуются с деформационным воздействием матрицы *LT-GaAs* и обусловлены, по-видимому, тем, что мелкие ( $< 3\text{ нм}$ ) кластеры обладают кубической структурой. Перестройка атомной структуры кластеров мышьяка может иметь важные последствия для объяснения изолирующих свойств *LT-GaAs*.

Арсенид галлия выращенный при низкой ( $200\text{--}250^\circ\text{C}$ ) температуре (*LT-GaAs*) методом молекулярно-лучевой эпитаксии и отожженный при  $500\text{--}600^\circ$  демонстрирует высокое удельное сопротивление и успешно используется в качестве буферного изолирующего слоя в полевых транзисторах. Кроме того, короткое (фемтосекундное) время жизни неравновесных носителей заряда в *LT-GaAs* делает его весьма привлекательным для использования в качестве активного элемента быстродействующих оптических переключателей.

Уникальные свойства *LT-GaAs* обусловлены захваченным в процессе роста избытком мышьяка, который в результате отжига образует в матрице GaAs кластеры (преципитаты) размером 1–10 нм в зависимости от условий роста и термообработки. Широко распространенной моделью, объясняющей свойства *LT-GaAs*, является модель множественных «захороненных» барьеров Шоттки, которые образует As, являющийся полуметаллом, с арсенидом галлия [1]. Атомная структура As преципитатов имеет определяющее значение в этой модели, так как она задает электронную структуру кластеров и, соответственно, свойства барьера As/GaAs. Было замечено [2,3], что с уменьшением размеров кластеров As их атомная структура испытывает сильные искажения и проявляет тенденцию к трансформации в кубическую.



Электронная микрофотография кластеров мышьяка в *LT-GaAs* в проекции вдоль оси  $[001]$ , демонстрирующая картины муара на изображении As-кластеров.

Цель этой работы — изучение изменений атомной структуры преципитатов мышьяка в *LT-GaAs* при уменьшении их размеров от 10 до 3 нм.

Образцы *LT-GaAs* были выращены при  $200^\circ$  в установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Катунь» на подложках нелегированного полупроводникового арсенида галлия с ориентацией  $(001)$ . Выращенные слои *LT-GaAs* отжигались в течение 10 мин при  $600^\circ$  непосредственно в ростовой камере под потоком мышьяка. Детальное описание процедуры роста и термообработки содержится в [4]. Образцы, приготовленные для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в геометрии «вид сверху» с помощью общепринятой процедуры химического утонения, исследовались в просвечивающем электронном микроскопе Phillips EM420, работающем при ускоряющих напряжениях 100 или 120 кВ.

Известно, что мышьяк образует ромбоэдрическую модификацию (тип A7) с  $a = 0.412$  нм и  $\alpha = 54^\circ 10'$ , которую также принято описывать в гексагональных осях с  $a = 0.376$  нм и  $c = 1.055$  нм. Было показано [5,6], что при преципитации мышьяка на дислокациях в объемном GaAs образующиеся частицы, размер которых составлял порядка 1 мкм, обладают гексагональной сингонией, причем взаимная ориентация частиц и матрицы такова, что  $(001)_{As} \parallel (111)_{GaAs}$ . Позднее авторами [7] при изучении кластеров As в *LT-GaAs* было установлено, что они существуют в гексагональной структуре и ориентированы по отношению к матрице так, что плоскости  $(003)_{As}$  и  $(102)_{As}$  приблизительно параллельны  $(1\bar{1}1)_{GaAs}$ . На полученных нами электронно-микроскопических изображениях *LT-GaAs* в проекции вдоль оси  $[001]$  отчетливо наблюдаются преципитаты мышьяка размером от 3 до 12 нм, имеющие округлую форму. Пример электронно-микроскопической картины *LT-GaAs* приведен на рисунке. На изображении кластеров As отчетливо проявляются две взаимно ортогональные системы полос муара, расположенные перпендикулярно направлениям  $[110]_{GaAs}$  и  $[-1\bar{1}0]_{GaAs}$ . Учитывая ориентационные соотношения [7] между матрицей GaAs и преципитата-

ми As и исходя из постоянных решетки арсенида галлия и объемного гексагонального мышьяка, происхождение полос муара объясняется двойной дифракцией электронов на параллельных и близких по межплоскостному расстоянию системах атомных плоскостей  $(220)_{\text{GaAs}}$  или  $(-220)_{\text{GaAs}} \parallel (2-10)_{\text{As}}$  и  $(-220)_{\text{GaAs}}$  или  $(220)_{\text{GaAs}} \parallel (105)_{\text{As}}$ . Периоды полос муара тогда должны составлять  $D_1 = 3.1$  нм и  $D_2 = 1.5$  нм соответственно. Действительно, такие значения были обнаружены экспериментально [8] в арсениде галлия, содержащем большие по размеру (около 50 нм) выделения As. На полученных нами изображениях *LT*-GaAs наиболее крупные преципитаты, обозначенные на рисунке символом *L*, имеют диаметр 10–12 нм. Они демонстрируют муаровую картину с двумя системами полос, перпендикулярных направлениям  $[110]_{\text{As}}$  и  $[-110]_{\text{GaAs}}$  и различающихся по контрасту. Очевидно, что муаровые осцилляции с сильным контрастом обусловлены плоскостями  $(220)_{\text{GaAs}}$  или  $(-220)_{\text{GaAs}} \parallel (2-10)_{\text{As}}$ . Измеренные значения периода полос сильного муара составляют  $D_1 = 2.7-2.8$  нм. Период слабого муара, обусловленного дифракцией на плоскостях  $(-220)_{\text{GaAs}}$  или  $(220)_{\text{GaAs}} \parallel (105)_{\text{As}}$ , оказывается в пределах  $D_2 = 1.8-1.9$  нм. Отличие от расчетных значений для обоих периодов вполне объяснимо присутствием деформации, величина которой, установленная в [9] по изображениям кластеров As с атомным разрешением, может достигать  $\epsilon = 3 \cdot 10^{-2}$ .

Наиболее мелкие кластеры, проявляющиеся на микрофотографиях исследованных образцов, имеют размер около 3.0 нм. Для них обе системы муаровых осцилляций демонстрируют близкие периоды:  $D_1 = 2.2-2.3$  нм и  $D_2 = 2.0-2.1$  нм. Тенденцию к сближению периодов муара можно видеть и на несколько более крупных кластерах на рисунке, обозначенных символом *S*. Столь значительное отличие измеренных периодов муара на кластерах малых размеров от расчетных величин может быть связано либо с присутствием сильной деформации, либо с перестройкой атомной структуры кластеров при уменьшении размера. Полагая, что периоды полос муара изменяются с уменьшением размера кластера вследствие увеличения деформации, получим, что межплоскостное расстояние  $d_{(2-10)}$  в преципитате уменьшается от 0.188 до 0.184 нм, увеличивая модуль несоответствия периодов решеток матрицы и преципитата  $|\delta d/d|$  вдоль направлений  $[110]$  или  $[-110]$  в матрице от  $6 \cdot 10^{-2}$  до  $8 \cdot 10^{-2}$ . Межплоскостное расстояние  $d_{(105)}$ , напротив, увеличивается от 0.176 до 0.180 нм, что означает растяжение преципитата вдоль оси *c* и также увеличение несоответствия периодов решеток в направлениях  $\langle 111 \rangle$  в матрице. Такая деформация, приводящая к повышению не только объемной упругой энергии преципитата, но и одновременно к возрастанию энергии границы раздела, представляется маловероятной. Если же предположить, что изменение периодов муара связано с перестройкой гексагональной структуры преципитата в кубическую и экстраполировать оба периода к одинаковому значению  $D = 2.15$  нм, то межплоскостное расстояние  $d_{(220)}$  в кубическом мышьяке вычисляется из периода муара как 0.182 нм, если оно короче, и как 0.22 нм, если оно длиннее, чем в матрице. Расчеты [10,11] для антиструктурных дефектов в GaAs показывают, что длина связи  $\text{As}_{\text{Ga}}-\text{As}_4$  больше, чем  $\text{Ga}-\text{As}_4$ , и составляет 0.264 нм. Используя  $d_{(220)} = 0.22$  нм, получим для длины связи  $\text{As}-\text{As}_4$  значение 0.269 нм, которое вполне удовлетворительно согласуется с данными [10,11].

Таким образом, полученные результаты дают основание полагать, что мелкие ( $< 3$  нм) кластер мышьяка в *LT*-GaAs обладают кубической структурой. К сожалению, возможности техники муара в дифракционной ПЭМ исчерпываются при уменьшении размеров кластеров As ниже 3 нм. Для прямого определения изменений микроструктуры мышьяка в кластерах малых размеров требуются дальнейшие исследования на атомные уровне пространственного разрешения, что, в частности, может быть обеспечено привлечением ПЭМ высокого разрешения.

Авторы благодарны Д.И. Лубышеву, В.В. Преображенскому, Б.Р. Семейгину за изготовление образцов *LT*-GaAs, а также Р.В. Золотаревой за их подготовку для ПЭМ. Работа выполнена в рамках программ «Физика твердотельных наноструктур» и «Фуллерены и атомные кластеры», а также поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Международным научным фондом (грант R1U300).

### Список литературы

- [1] A.C. Warren, J.M. Woodall, J.L. Freeouf, M.R. Melloch, N. Otsuka. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1331 (1990).
- [2] Z. Liliental-Weber, K.M. Yu, J. Washburn. *J. Electron. Mater.*, **22**, 1395 (1993).
- [3] Z. Liliental-Weber, A. Claverie, J. Washburn, F. Smith, R. Calawa. *Appl. Phys. A*, **53**, 141 (1991).
- [4] Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голощанов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семейгин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня. *ФТТ*, **35**, 2609 (1993).
- [5] В.-Т. Lee, E.D. Bouret, R. Gronski, L. Park. *J. Appl. Phys.*, **65**, 1030 (1989).
- [6] A.G. Cullis, P.D. Augustus, D.J. Stirland. *J. Appl. Phys.*, **51**, 2556 (1980).
- [7] M.R. Melloch, N. Otsuka, J.M. Woodall, A.C. Warren, J.L. Freeouf. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1531 (1990).
- [8] А.А. Калинин, В.Н. Кукин, С.К. Максимов, Д.И. Пискунов. *ДАН СССР*, **293**, 350 (1987).
- [9] A. Claverie, Z. Liliental-Weber. *Proc. EMRS 1992 (Spring Meeting)* p. 267.
- [10] J. Dobrowsky, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2183 (1988).
- [11] J.D. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2187 (1988).

Редактор В.В. Чалдышев

## Changes in moire pattern on TEM image of As clusters in *LT*-GaAs when decreasing their size

*N.A. Bert and V.V. Chaldyshev*

Ioffe Physicotechnical Institute, St.Petersburg 194021, Russia

TEM study of GaAs grown by MBE at low (200° C) temperature, in which an annealing at 600° C results in the precipitation of excessive As, was performed. Using moire pattern technique the decrease in As cluster size from 10–12 nm down to 3 nm is shown to cause essential changes in the interatomic plane spacing of the initially hexagonal structure of As. These changes are at variance with the strain influence of *LT*-GaAs matrix and appear, apparently, due to the fact that the structure of small ( $< 3$  nm) clusters is cubic. The atomic structure transformation of As clusters can have important consequences in understanding the origin of semi-insulating behavior of *LT*-GaAs.