

Влияние изовалентного легирования фосфором на кластерообразование в арсениде галлия, выращиваемом методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре

© А.В. Бойцов[¶], Н.А. Берт, Ю.Г. Мусихин, В.В. Чалдышев, М.А. Яговкина, В.В. Преображенский*, М.А. Путьято*, Б.Р. Семягин*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 17 ноября 2005 г. Принята к печати 5 декабря 2005 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии проведены исследования слоев GaAs, без легирования и однородно легированных фосфором (2.3 мол%), выращенных при температуре 250°C и изохронно отожженных при 400, 500, 600 и 700°C. Установлено, что легирование фосфором уменьшает количество избыточного мышьяка, захватываемого в слой в процессе роста, а также приводит к „замедлению“ преципитации при последующем отжиге. В нелегированных образцах концентрация избыточного мышьяка составила ~ 0.2 ат%, кластеры были обнаружены после отжига при температуре 500°C. В образцах, содержащих фосфор, концентрация избыточного мышьяка составила 0.1 ат%, а кластеры обнаружены только после термообработки при 600°C. Средний размер кластеров в легированных образцах меньше по сравнению с нелегированными при равных температурах отжига.

PACS: 61.46.Bc, 81.07.Bc

Основной особенностью слоев арсенида галлия, выращиваемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре, 150–350°C, (далее LT-GaAs) является большой избыток мышьяка (до 1 ат%), захватываемого в кристалл в процессе эпитаксиального роста [1–3]. При последующей термообработке избыточный мышьяк образует преципитаты (кластеры) размером от единиц до десятков нанометров [4]. Полученный таким образом материал имеет высокое удельное сопротивление (до 10^8 Ом·см) и чрезвычайно малое время жизни носителей заряда (менее 1 пс) [5]. Эти уникальные свойства позволяют использовать LT-GaAs в быстродействующих полупроводниковых приборах. Известны успешные примеры применения этого материала в качестве буферного слоя при создании полевых транзисторов [6] и активного слоя в сверхбыстродействующих фотоприемниках [7,8], оптических переключателях [9], оптических генераторах излучения [10]. Поскольку свойства LT-GaAs во многом определяются характеристиками массива кластеров, возможность управления процессом преципитации имеет большое значение.

Было показано, что изовалентное легирование является эффективным методом управления такими параметрами, как концентрация, размер и пространственное распределение кластеров. На сегодняшний день в достаточной степени изучено влияние изовалентных примесей — индия [11,12] и сурьмы [13]. При этом обнаружено, что введение данных примесей в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии влияет на кинетику преципитации и, как следствие, приводит к увеличению размеров кластеров в легированном слое. Тем не менее

исследование влияния новых изовалентных примесей расширяет доступный нам инструментарий управления массивом кластеров. В данной работе исследовалось влияние фосфора на процессы кластерообразования в LT-GaAs. Атомы фосфора в отличие от индия и сурьмы, во-первых, обладают меньшим ковалентным радиусом по сравнению с атомами мышьяка, и во-вторых, при легировании они должны встраиваться в анионную подрешетку — эти два обстоятельства позволяют ожидать, что результат легирования фосфором будет принципиально отличаться от наблюдаемого при воздействии ранее исследованными примесями.

Слои LT-GaAs выращивались в установке молекулярно-лучевой эпитаксии „Катунь“ на подложках полупроводникового арсенида галлия с ориентацией (001) диаметром 50 мм. На подложке выращивался буферный слой GaAs толщиной 100 нм при температуре 580°C. Затем температура подложки понижалась до 250°C и выращивался слой LT-GaAs со скоростью 1 мкм/ч при парциальном давлении мышьяка $7 \cdot 10^{-4}$ Па. Были выращены две серии образцов: равномерно легированные фосфором и без легирования. Отжиг образцов производился в установке молекулярно-лучевой эпитаксии при 400, 500 и 600°C в течение 15 мин в потоке мышьяка. Кроме того, впоследствии часть материала была отожжена в печи при температуре 700°C в течение такого же времени. Для предотвращения в процессе отжига испарения мышьяка из эпитаксиального слоя LT-GaAs через поверхность образцы подвергались термообработке при попарном наложении друг на друга ростовыми поверхностями, что позволяло создать в зазоре противодавление мышьяка.

[¶] E-mail: boitsov@mail.ioffe.ru

Параметры кластеров в нелегированных и легированных фосфором слоях LT-GaAs после отжига при различных температурах

Номер образца	a1	a2	a3	a4	a5	b1	b2	b3	b4	b5	
Легирование	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	P	P	P	P	P	
Температура отжига, °C	Нет	400	500	600	700	Нет	400	500	600	700	
Угол отражения относительно подложки, угл.сек	-38	-19	0	0		194	191	193	211		
Измеренное рассогласование параметра решетки, %	0.03	0.016	0	0		-0.14	-0.14	-0.14	-0.16		
Средний размер кластеров, нм	Кластеры не обнаружены			2.7	6.2	8.8	Кластеры не обнаружены			4.3	7.8
Концентрация кластеров, 10^{16} см^{-3}	Кластеры не обнаружены			7.1	1.6	0.6	Кластеры не обнаружены			2.2	0.4
Объемная доля As в кластерах, %	Кластеры не обнаружены			0.1	0.2	0.2	Кластеры не обнаружены			0.1	0.1

Оценка концентрации избыточного мышьяка производилась с помощью метода рентгеновской дифрактометрии на двухкристальном дифрактометре ДРОН-3.

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на электронном микроскопе Philips EM420 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для исследований были приготовлены в планарной геометрии и геометрии поперечного сечения посредством механической обработки с последующим распылением пучком ионов Ar^+ с энергией 4 кэВ под углом 11° к поверхности.

На рис. 1 приведены кривые качания рентгеновской дифракции в отражении (004) для неотожженных и отожженных при различных температурах образцов LT-GaAs без легирования (a) и легированных фосфором (b). Два сильных пика, наблюдаемые в неотожженных образцах, соответствуют дифракционному отражению от подложки GaAs и эпитаксиальной пленки LT-GaAs. При этом угол брэгговского отражения от пленки нелегированного GaAs меньше, чем от подложки (см. таблицу), что соответствует параметру решетки, большему, чем в стехиометрическом GaAs. Увеличение параметра решетки вызвано наличием в пленке избыточного мышьяка. Расчет по калибровке [14] дает концентрацию избыточного мышьяка $\sim 0.2 \text{ ат}\%$. После отжига при 500 и 600°C пик отражения от пленки смещается и сливается с пиком от подложки. Это явление вызвано преципитацией избыточного мышьяка [3].

В легированном фосфором образце угол брэгговского отражения от пленки больше, чем от подложки, что соответствует меньшему параметру решетки. Данный эффект вызван замещением атомов мышьяка в анионной подрешетке атомами фосфора. В неотожженных образцах наличие фосфора и избыточного мышьяка дает противоположные по знаку вклады в параметр решетки эпитаксиальной пленки. После отжига при 600°C пик отражения от пленки дополнительно смещается в сторону больших углов, по-видимому, из-за преципитации избыточного As. Оценка содержания фосфора была сделана по правилу Вегарда с учетом тетрагональных искажений для образца, отожженного при 600°C , и дала значение 2.3 мол%. По величине релаксации пика брэгговского отражения от пленки при отжиге (см. таблицу) была сделана оценка концентрации избыточ-

ного мышьяка [15], которая дала значение $\sim 0.1 \text{ ат}\%$. Таким образом, содержание избыточного мышьяка в образцах, легированных фосфором, в 2 раза меньше, чем в нелегированных образцах.

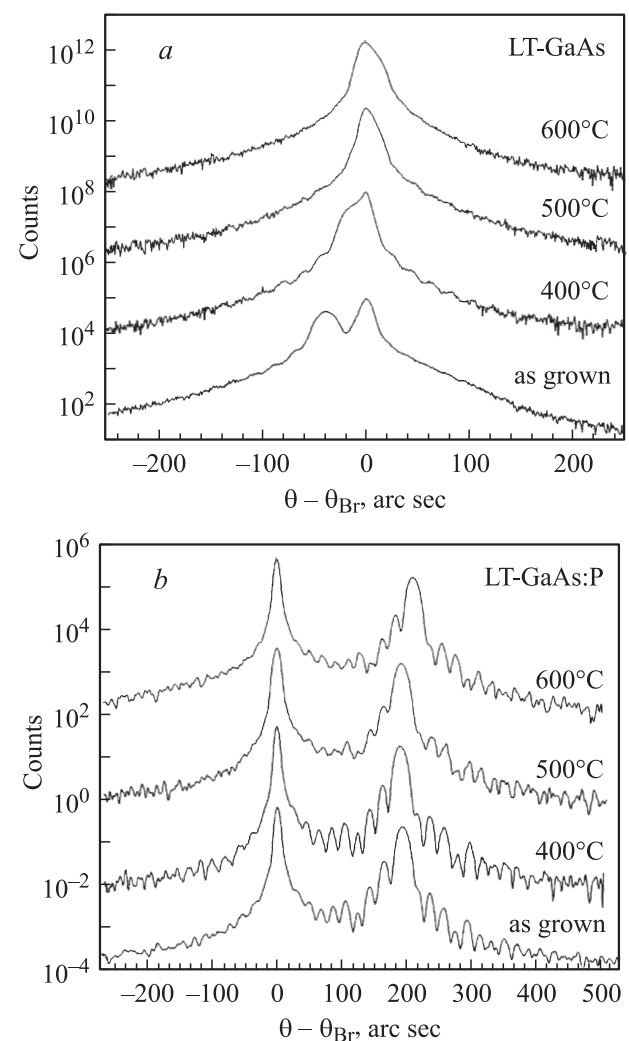


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные кривые в отражении (004) для нелегированных (a) и легированных фосфором (b) образцов LT-GaAs, выращенных при 250°C , неотожженных и отожженных при различных температурах. Температуры отжига указаны. Кривые для наглядности смещены друг относительно друга по вертикальной оси.

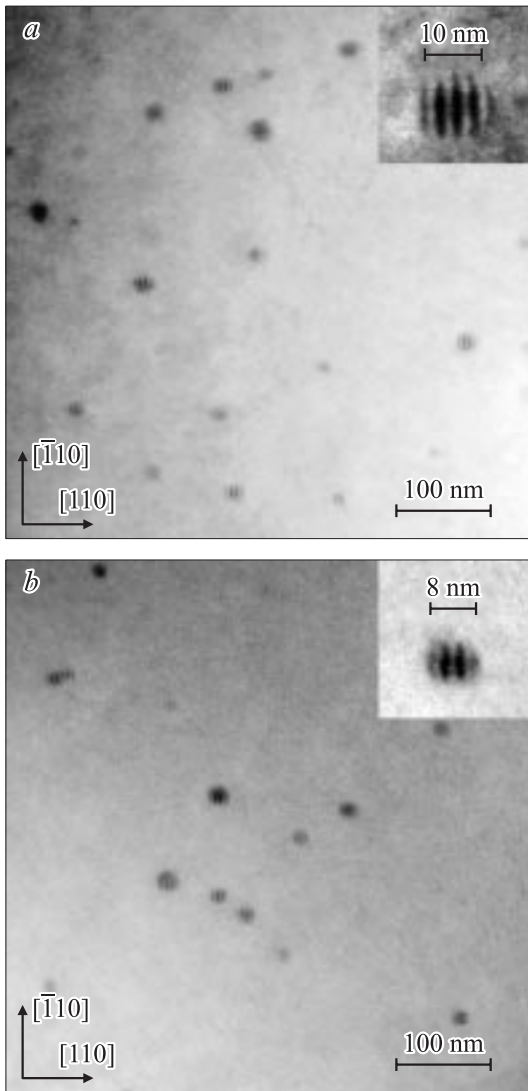


Рис. 2. ПЭМ-изображения в светлом поле образцов LT-GaAs, нелегированного (а) и легированного фосфором (b) и отожженных при 700°C. Образцы приготовлены в планарной геометрии, изображения получены в рефлексе (220).

При отжиге система стремится к состоянию с минимальной энергией, что для пересыщенного мышьяком твердого раствора выражается в образовании кластеров. На кривых рентгеновской дифракции для образцов об этом свидетельствует смещение пика отражения от пленки. Для нелегированных образцов почти полная релаксация решетки происходит при температуре отжига, равной 500°C. На кривых рентгеновской дифракции для легированных образцов соответствующее смещение пика наблюдается только при температуре отжига 600°C. Данные рентгено-дифракционных измерений образцов приведены в таблице.

Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что в нелегированных образцах, не подвергавшихся термообработке или отожженных при 400°C, преципитация мышьяка не обнаруживается.

В не легированном фосфором образце, отожженном при 500°C в течение 15 мин, обнаруживаются кластеры As, средний размер которых составляет 2.7 нм. При повышении температуры отжига до 600°C средний размер кластеров увеличивается до 6.2 нм, и наблюдается уменьшение концентрации кластеров. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 700°C приводит к увеличению среднего размера кластеров до 8.8 нм (рис. 2, а). При этом на изображениях кластеров можно наблюдать картину муара, свидетельствующую об их кристаллической структуре.

В случае образцов, легированных фосфором, кластеры были обнаружены на ПЭМ-изображениях образцов, отожженных при температуре 600°C. При этом средний размер кластеров составил 4.3 нм. Увеличение температуры отжига до 700°C приводит к увеличению среднего размера до 7.8 нм (рис. 2, b). В данном случае на изображениях кластеров также возможно наблюдать картину муара. Сравнение периода и направления муара в легированном и нелегированном образцах (вставки на рис. 2) позволяет сделать вывод об идентичности кристаллической структуры кластеров.

На рис. 3 приведены распределения кластеров по размерам в нелегированных и легированных фосфором об-

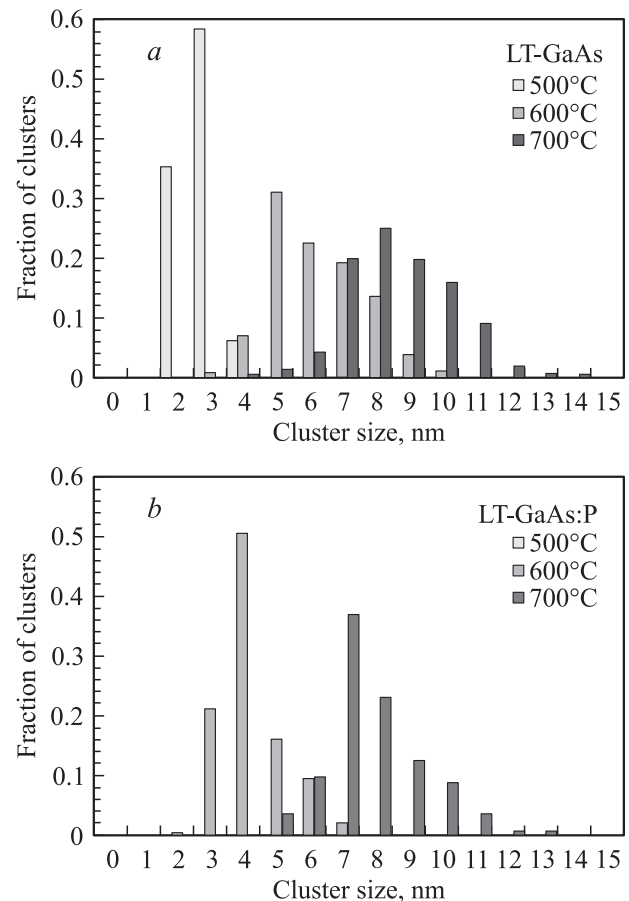


Рис. 3. Распределения кластеров по размерам в нелегированных (а) и легированных фосфором (b) образцах при различных температурах отжига.

разцах при различных температурах отжига. Распределения нормированы на общее число кластеров при данной температуре отжига и имеют форму колокола, которая характерна для описываемого явления. Как видно из рисунка, при увеличении температуры отжига максимум распределения смещается в сторону большего размера кластеров, а ширина распределения увеличивается. При этом для одной и той же температуры отжига максимум распределения в легированном материале приходится на меньший размер кластеров.

Оценка концентрации кластеров была произведена с помощью определения толщины образца посредством экстинкционных контуров. Из среднего размера и концентрации кластеров была рассчитана объемная доля в них мышьяка (см. таблицу). Полученные значения подтверждают оценку содержания избыточного мышьяка по данным рентгеновской дифракции.

Таким образом, в образцах, легированных фосфором, наблюдается эффект „замедления“ преципитации избыточного мышьяка, т.е. отжиг такого материала приводит к образованию преципитатов меньшего размера, чем в нелегированном материале, при прочих равных условиях. Причиной данного явления может служить необходимость при образовании преципитатов преодоления энергии сжатия решетки, вызванного присутствием фосфора. Поскольку параметр решетки матрицы GaAsP меньше, чем в чистом GaAs, преципитация мышьяка приводит к увеличению упругой энергии — пленка становится более напряженной. Эта упругая энергия создает дополнительный энергетический барьер, который стабилизирует метастабильное состояние и может быть преодолен лишь при более высоких температурах.

В качестве второй причины обнаруженного эффекта можно предполагать взаимодействие атомов мышьяка и фосфора в процессе диффузии. Несмотря на то что фосфор представляет собой изовалентную примесь и электрически не активен в арсениде галлия, различие в размерах атомов фосфора и замещенного им мышьяка приводит к возникновению локальных упругих деформаций в окрестностях узлов кристаллической решетки, занятых атомами фосфора. Получившиеся в результате центры локальных деформаций создают барьер для диффузии, который препятствует преципитации. Схожий эффект наблюдался ранее в работе [16], в которой исследовалось влияние изовалентных примесей на диффузию и формирование точечных дефектов в слоях LT-GaAs, легированных индием. Было обнаружено, что изовалентная примесь In увеличивает энергию активации формирования комплексов вакансия–кремний.

Еще одной причиной наблюдаемого явления может служить различная исходная концентрация избыточного мышьяка в нелегированных и легированных фосфором образцах. Поскольку LT-GaAs является пересыщенным мышьяком твердым раствором, то, как следствие, меньшее пересыщение означает меньшую движущую силу фазового перехода, а значит, и большую энергию активации для его совершения.

Полученные результаты показывают возможность использования изовалентного легирования фосфором для управления кинетикой преципитации мышьяка в LT-GaAs. При этом влияние фосфора противоположно влиянию ранее использованных примесей, что открывает перспективы для создания сложных структур, легированных различными изовалентными примесями, для получения заданного распределения массива кластеров.

Авторы выражают благодарность С.П. Вуль за отжиг при температуре 700°C и Р.В. Золотаревой за помощь в подготовке образцов для ПЭМ-исследований.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку исследований в данной области.

Список литературы

- [1] F.W. Smith, A.R. Calawa, C.L. Chen, M.J. Mantra, L.J. Mahoney. *Electron. Dev. Lett.*, **9**, 77 (1988).
- [2] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B.Y. Tsaur, A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1831 (1989).
- [3] Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голощапов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня. *ФТТ*, **35**, 2609 (1993).
- [4] M.R. Melloch, K. Mahalingam, N. Otsuka, J.M. Woodall, A.C. Warren. *J. Cryst. Growth*, **111**, 39 (1991).
- [5] S. Gupta, M.Y. Frankel, J.A. Valdmanis, J.F. Wittaker, G.A. Mouron, F.W. Smith, A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3276 (1991).
- [6] В.В. Чалдышев, М.А. Путято, Б.Р. Семягин, В.В. Преображенский, О.П. Пчеляков, А.В. Хан, В.Г. Канаев, Л.С. Широкова, А.В. Голиков, В.А. Кагадей, Ю.В. Лиленко, Н.В. Карпович. *Электронная промышленность*, вып. 1–2, 154 (1999).
- [7] Y.G. Wey, K.S. Giboney, J.E. Bowers, M.J. Rodwell, P. Silvestre, P. Thiagarajan, G.Y. Robinson. *IEEE Phot. Techn. Lett.*, **7**, 412 (1993).
- [8] Yi-Jen Chiu, S.B. Fleischer, D. Lasaosa, J.E. Bowers. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2508 (1997).
- [9] X. Zheng, Y. Xu, R. Sobolewski, R. Adam, M. Mikulics, M. Siegel, P. Kordos. *Appl. Optics*, **42**, 1726 (2003).
- [10] E.R. Brown, K.A. McIntosh, K.B. Nichols, C.L. Dennis. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 285 (1995).
- [11] В.В. Чалдышев, Е.А. Куницын, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, Н.Н. Фалеев. *ФТП*, **32** (7), 778 (1998).
- [12] В.В. Чалдышев, Н.А. Берт, Е.А. Куницын, Ю.Г. Мусихин, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, Р. Werner. *ФТП*, **32** (10), 1161 (1998).
- [13] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, A.E. Kunitsyn, Yu.G. Musikhin, N.N. Faleev, V.V. Tretyakov, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3146 (1997).
- [14] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukievich. *Appl. Phys. Lett.*, **67** (2), 279 (1995).
- [15] Н.Н. Фалеев, В.В. Чалдышев, А.Е. Куницын, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков. *ФТП*, **32** (1), 24 (1998).

- [16] А.Е. Куницын, В.В. Чалдышев, С.П. Вуль, В.В. Преображенский, М.А. Путьато, Б.Р. Семягин. ФТП, **33** (10), 1187 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of isovalent phosphorus doping on cluster formation in gallium arsenide grown by molecular beam epitaxy at low temperature

*A.V. Boitsov, N.A. Bert, Yu.G. Musikhin,
V.V. Chaldyshev, M.A. Jagovkina,
V.V. Preobrazhenskii*, M.A. Putyato*, B.R. Semyagin**

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

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

Abstract Transmission electron microscopy and X-ray diffraction techniques were used to investigate undoped and phosphorus doped (2.3 mol%) LT-GaAs films, which were grown at 250°C and isochronous annealed at 400, 500, 600 and 700°C. Phosphorus doping was found to reduce incorporating of excess arsenic during growth and „retard“ cluster formation during annealing. The excess arsenic concentration was determined to be 0.2 at.% and clusters were revealed after annealing at 500°C in undoped samples. In phosphorus doped samples, the excess arsenic concentration was determined to be 0.1 at.% and clusters were observed after annealing at 600°C, average cluster size being smaller at equal annealing temperature.