

## Формирование массива кластеров As в GaAs, выращенном молекулярно-лучевой эпитаксией при низкой температуре и $\delta$ -легированном фосфором

© А.В. Бойцов<sup>¶\*</sup>, Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, В.В. Преображенский<sup>◇</sup>, М.А. Путьто<sup>◇</sup>, Б.Р. Семягин<sup>◇</sup>

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

<sup>◇</sup> Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 2008 г. Принята к печати 2008 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии проведены исследования  $\delta$ -легированных фосфором (1 монослой) пленок GaAs, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией при температуре 200°C (LT-GaAs) и изохронно отожженных при 400, 500 или 600°C. Из анализа картины муара на электронно-микроскопических изображениях кластеров, сформированных при отжиге, установлено, что их микроструктура и ориентационные соотношения соответствуют таковым для кластеров чистого As в GaAs, и следовательно, при преципитации избыточного мышьяка захвата фосфора из матрицы в формирующиеся кластеры не происходит. Изучение пространственного распределения кластеров по толщине пленки LT-GaAs показало, что изменения концентрации кластеров в окрестности  $\delta$ -слоев P при использованных условиях выращивания и отжига не наблюдается. Таким образом, фосфор, будучи введенным в пленку LT-GaAs в виде  $\delta$ -слоев, по своему воздействию на пространственное распределение кластеров As подобен изовалентной примеси Al и отличается от таких изовалентных примесей как In и Sb.

PACS: 81.15.Ni, 68.37.Lp

Слои арсенида галлия, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой (150–350°C) температуре (LT-GaAs), содержат большой (до 1 ат.%) избыток мышьяка, захватываемый в кристалл во время эпитаксиального роста [1–3]. Последующая термообработка таких слоев приводит к образованию преципитатов (кластеров) размером от единиц до десятков нанометров [4], которые придают материалу уникальные свойства (высокое удельное сопротивление до  $10^8$  Ом·см и чрезвычайно малое, менее 1 пс, время жизни носителей заряда [5]). Чтобы управлять данными свойствами, необходимо иметь эффективный механизм воздействия на пространственное упорядочение массива кластеров.

Известно, что  $\delta$ -слои некоторых изовалентных примесей, таких как индий [6,7] и сурьма [8], являются прекурсорами преципитации и могут быть использованы для создания упорядоченных слоев кластеров. Цель данной работы — определить, какое воздействие на массив кластеров оказывает  $\delta$ -легирование фосфором. Подобно сурьме атомы фосфора должны встраиваться в анионную подрешетку GaAs. При этом, в отличие от атомов сурьмы, атомы фосфора обладают меньшим ковалентным радиусом по сравнению с атомами мышьяка. Поэтому можно ожидать, что воздействие  $\delta$ -легирования фосфором на массив кластеров As будет отличаться от того, что наблюдалось ранее при исследовании  $\delta$ -слоев In и Sb в LT-GaAs.

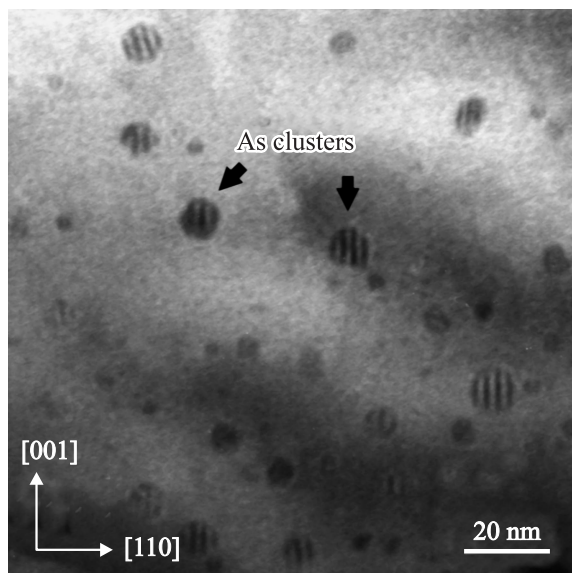
Структура со слоями LT-GaAs выращивалась в установке молекулярно-лучевой эпитаксии ШТАГ, оснащенной вентильными источниками мышьяка и фосфора,

которые позволяют эффективно управлять плотностью потоков молекул элементов пятой группы. В качестве подложки использовалась пластина полуизолирующего GaAs диаметром 50 мм с ориентацией (001). При температуре 580°C на подложке был выращен буферный слой GaAs толщиной 100 нм. Затем, при 200°C была выращена пленка LT-GaAs, содержащая семь  $\delta$ -слоев фосфора. Расстояние между  $\delta$ -слоями составляло 266 нм.  $\delta$ -слои формировались следующим образом: после выращивания LT-GaAs потоки галлия и мышьяка перекрывались, после чего осаждался один монослой галлия и на 2–3 сек открывался вентиль источника фосфора. Количество встроившегося фосфора соответствовало количеству осажденных атомов галлия, т.е. одному монослою. Отжиг образцов производился в установке молекулярно-лучевой эпитаксии при 400, 500 и 600°C в течение 15 мин. под потоком мышьяка.

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на электронном микроскопе JEOL JEM2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследований были приготовлены в геометрии поперечного сечения посредством механической обработки с последующим распылением пучком  $Ag^+$ -ионов с энергией 4 кэВ под углом 11° к поверхности.

На электронно-микроскопических изображениях формирование мелких преципитатов обнаруживается, начиная с температуры отжига 400°C, при которой размер наибольших из них достигает 2 нм. При увеличении температуры термообработки до 500°C максимальный размер кластеров увеличивается до 4 нм (при среднем размере 2 нм). Дальнейшее повышение температуры отжига до 600°C приводит к возрастанию максималь-

<sup>¶</sup> E-mail: boitsov@mail.ioffe.ru



**Рис. 1.** ПЭМ изображение в светлом поле образца LT-GaAs  $\delta$ -легированного фосфором, выращенного при 200°C и отожженного при 600°C. Образец приготовлен в геометрии поперечного сечения, изображение получено в рефлексе (220).

ного размера кластеров до 10 нм при среднем размере 6 нм. На кластерах такого размера хорошо проявляется картина муара (рис. 1), что дает возможность анализа кристаллической структуры кластеров. Для температуры 500 и 600°C возможно сделать оценку концентрации кластеров, которая составила соответственно  $3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $1.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

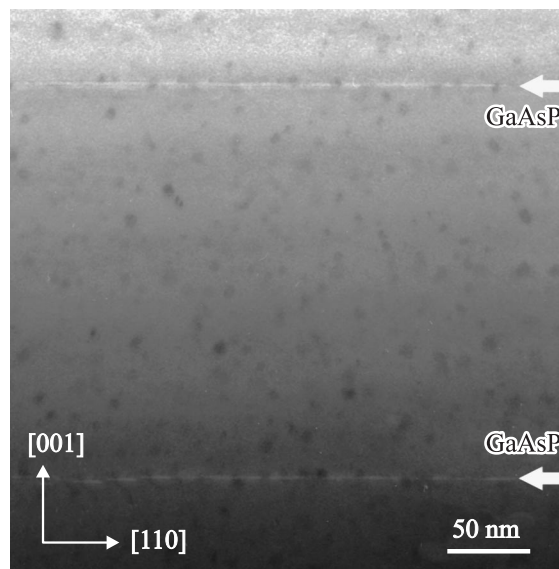
Известно, что примеси, введенные в процессе низкотемпературного роста в LT-GaAs, при последующем отжиге могут сегрегировать в кластеры мышьяка, формирующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора As в GaAs, изменяя их кристаллическую структуру. Такой эффект наблюдается, например, при легировании Sb [9] или Mn [10]. Так, при средней концентрации сурьмы  $\sim 1\%$  в LT-GaAs содержание сурьмы в образовавшихся после отжига преципитатах достигает 20–30%, сильно изменяя их микроструктуру и энергию взаимодействия с матрицей. Фосфор, как и сурьма, располагается в В-подрешетке LT-GaAs и способен образовывать с мышьяком твердые растворы [11], что, в принципе, может приводить к его захвату в формирующиеся в процессе отжига кластеры As.

Наблюдающиеся на изображении кластеров полосы муара (рис. 1) параллельны атомным плоскостям (220) GaAs и с учетом ориентационных соотношений  $(003)_{\text{cluster}} \parallel (111)_{\text{GaAs}}$  [12], очевидно, образованы с участием системы плоскостей  $(2-10)_{\text{As}}$ . Рассчитанный из постоянных решетки GaAs и As период такого муара должен составлять  $D = 3.1 \text{ нм}$ . Значение измеренного периода муара для наиболее крупных кластеров (8–10 нм) оказывается несколько меньшим расчетной величины и равняется 2.7 нм, что совпадает с экспериментальными значениями периода муара для кластеров

чистого мышьяка такого же размера с учетом деформации [13]. При этом измеренный период муара не зависит в пределах погрешности от пространственного расположения кластера по толщине слоя, т.е. примыкает ли он к  $\delta$ -слою фосфора или удален от него. Отсюда следует, что захват фосфора в кластеры в процессе преципитации As не происходит или, по крайней мере, незначителен.

На рис. 2 приведено светлопольное изображение поперечного сечения структуры в рефлексе (002). Контраст формируемого в этом рефлексе изображения определяется разностью средних атомных факторов рассеяния А и В-подрешеток в структуре сфалерита и в существенной степени отображает изменения элементного состава материала, что дает возможность отчетливо визуализировать  $\delta$ -слои фосфора, наряду с кластерами As.  $\delta$ -слои фосфора отмечены на рис. 2 стрелками и, в виду вероятной сильной интердиффузии при отжиге [14], они обозначены как GaAsP. Можно видеть, что в отличие от  $\delta$ -легирования сурьмой, приводящего к преимущественному формированию кластеров на  $\delta$ -слоях [15], при внесении  $\delta$ -слоев фосфора массив кластеров не обнаруживает пространственного расслоения, областей обеднения или аккумуляции кластеров возле  $\delta$ -слоев не наблюдается.

С точки зрения термодинамики процесса преципитации избыточного мышьяка в матрице GaAs, содержащей  $\delta$ -слои изовалентных примесей, формирование двумерных слоев кластеров возможно по двум основным причинам. Во-первых, наличие  $\delta$ -слоя локально изменяет свойства матрицы. В случае  $\delta$ -легирования индием и сурьмой соответствующие связи In–As и



**Рис. 2.** ПЭМ изображение в светлом поле образца LT-GaAs  $\delta$ -легированного фосфором, выращенного при 200°C и отожженного при 600°C. Образец приготовлен в геометрии поперечного сечения, изображение получено в рефлексе (002). Стрелками показано положение  $\delta$ -слоев фосфора, обозначенных как GaAsP.

Ga–Sb оказываются более слабыми, чем связи Ga–As в основной матрице, что локально снижает нуклеационный барьер. Напротив, связь Ga–P более сильная, чем связь Ga–As, и гетерогенной нуклеации на  $\delta$ -слоях фосфора не происходит. Сходная ситуация имеет место при  $\delta$ -легировании LT-GaAs изовалентной примесью — алюминием, создающем сильную связь Al–As. Как и в случае  $\delta$ -легирования фосфором, рассматриваемом в настоящей статье, при  $\delta$ -легировании LT-GaAs алюминием не наблюдалось формирования двумерных слоев кластеров As при отжиге после эпитаксиального роста [16].

Второй причиной, играющей важную роль, например, в быстром росте кластеров As в струтурах,  $\delta$ -легированных сурьмой, является растворение изовалентной примеси в кластерах As, изменяющее их внутреннюю энергию и энергию взаимодействия между кластером и окружающей матрицей GaAs. В случае  $\delta$ -легирования фосфором этот механизм оказывается неэффективным вследствие низкой концентрации фосфора в кластерах As, обусловленной характером фазовых равновесий в системе Ga–As–P [17].

Таким образом, присутствие  $\delta$ -слоев фосфора в LT-GaAs, в отличие от  $\delta$ -слоев индия или сурьмы, не оказывает влияния ни на кристаллическую структуру кластеров, ни на их пространственное распределение при использованных условиях отжига. В то же время, как обнаружено ранее [18], введение фосфора в качестве изовалентной примеси в LT-GaAs заметно снижает эффективность образования кластеров, одной из возможных причин чего может являться частичное подавление захвата избыточного мышьяка в процессе низкотемпературного эпитаксиального роста материала в присутствии фосфора.

Работа поддержана грантом РФФИ 07-02-01293-а и программой Президиума РАН „Квантовые наноструктуры“.

## 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.V. 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. Голощанов, 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, Н.А. Берт, Е.А. Куницын, Ю.Г. Мусихин, В.В. Преображенский, М.А. Путьато, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, P. Werner. *ФТП*, **32**, 1161 (1998).
- [7] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, N.N. Faleev, A.E. Kunitsyn, D.I. Lubyshev, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semyagin, V.V. Tretyakov. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 51 (1997).
- [8] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, A.A. Suvorova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner, N.D. Zakharov. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 377 (2002).
- [9] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, A.E. Romanov, A.A. Suvorova, A.L. Kolesnikova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner, N.D. Zakharov, A. Claverie. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 377 (2002).
- [10] M. Moreno, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Appl. Surf. Sci.*, **234**, 16 (2004).
- [11] I. Karakaya, W.T. Thompson. *J. Phase Equilibria Diffusion*, **12**, 343 (1991).
- [12] A. Claverie, Z. Liliental-Weber, *Phil. Mag.*, **65**, 981 (1992).
- [13] Н.А. Берт, В.В. Чалдышев. *ФТП*, **30**, 1889 (1996).
- [14] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, Yu.G. Musikhin, A.A. Suvorova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner, U. Goesele. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1294 (2001).
- [15] 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).
- [16] K. Mahalingam, N. Otsuka, M.R. Melloch, J.M. Woodall. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3253 (1992).
- [17] *Термодинамика и материаловедение полупроводников*. Под ред. В.М. Глазова. М., Металлургия, 1992.
- [18] А.В. Бойцов, Н.А. Берт, Ю.Г. Мусихин, В.В. Чалдышев, М.А. Яговкина, В.В. Преображенский, М.А. Путьато, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **40**, 778 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

## Cluster array formation in GaAs grown by molecular-beam epitaxy at low temperature and $\delta$ -doped by phosphorus

A.V. Boitsov\*, N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, V.V. Preobrazhenskii<sup>◇</sup>, M.A. Putyato<sup>◇</sup>, B.R. Semyagin<sup>◇</sup>

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

<sup>◇</sup> Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** GaAs films  $\delta$ -doped with phosphorus (1 monolayer) were grown by molecular-beam epitaxy at a temperature of 200°C (LT-GaAs), isochronally annealed at 400, 500 or 600°C, and studied by transmission electron microscopy. Analysis of moiré fringes in the electron microscopy image of clusters formed under annealing revealed microstructure and orientation relationship of the clusters that correspond to the parameters of pure As clusters in GaAs, and hence there is no considerable incorporation of phosphorus from the matrix into the forming clusters during precipitation of the excess As. Examination of the cluster spatial distribution across the LT-GaAs films showed no variation in the cluster array concentration near the P  $\delta$ -layers for the utilized growth and annealing conditions. Thus, phosphorus, being inserted in LT-GaAs film in the form of  $\delta$ -layers, is similar to the isovalent Al impurity and differs from such isovalent impurities as In and Sb in respect of its influence on the spatial distribution of As clusters.