

АРСЕНИД ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННЫЙ МЕТОДОМ
МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ
ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА,
СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

*Н.А.Берт, А.И.Вейнгер, М.Д.Виллисова, 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*

Исследованы свойства арсенида галлия, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температурах 150–250 °С (*LT*-GaAs). Такой материал содержит до 1.5 ат.% избыточного мышьяка, который при отжиге формирует кластеры нанометрового размера. Определены зависимости концентрации избыточного мышьяка, концентрации кластеров и их размера от условий получения образцов. Пленки *LT*-GaAs являются высокоомными, однако при исследовании микроволнового поглощения от слабого магнитного поля регистрируется характеристический сигнал, присущий сверхпроводящей фазе. Показано, что этот сигнал, по-видимому, не связан ни со сверхпроводимостью кластеров мышьяка в пленке *LT*-GaAs, ни со сверхпроводимостью кластеров индия в подложке, как это предполагалось ранее. Высказана гипотеза о том, что сверхпроводящая фаза может представлять собой кластеры галлия или индий-галлиевого сплава, образующиеся в процессе роста эпитаксиального слоя.

Последние годы предметом интенсивных исследований стал арсенид галлия, выращиваемый методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой (до 300°С) температуре (*LT*-GaAs) (см., например, [1–6]). Интерес, проявляемый к этому материалу, вызван особенностями его кристаллической структуры и свойств. К числу таких особенностей следует в первую очередь отнести значительный избыток мышьяка, далеко превосходящий границу области гомогенности. При термообработках избыточный мышьяк формирует в *LT*-GaAs кластерную структуру, а кристалл приобретает полуизолирующие свойства. Такой материал перспективен для формирования буферных слоев в полупроводниковых приборах, для создания сверхбыстродействующих фотоприемников ближнего инфракрасного и видимого диапазона и ряда других задач.

Особый интерес представляет сообщение [7] о регистрации в *LT*-GaAs микроволнового поглощения, чувствительного к слабым магнитным полям. Наличие такого поглощения считается одним из признаков существования сверхпроводящей фазы в образцах. Авторы [7] предположили, что такой сверхпроводящей фазой могут быть кластеры мышьяка. Однако в [8] было показано, что сверхпроводящая фаза в GaAs может быть

связана с индием, часто наносимым на обратную сторону подложки при молекулярно-лучевой эпитаксии.

Целью данной работы является исследование кристаллической структуры и свойств $LT-GaAs$ в зависимости от условий выращивания и последующей термообработки, а также проверка гипотезы [7] о наличии и природе сверхпроводящей фазы в $LT-GaAs$.

1. Структура и свойства

1) Выращивание слоев $LT-GaAs$. Слои $LT-GaAs$ выращивались в двухкамерной установке молекулярно-лучевой эпитаксии «Катунь». Использовались подложки велегированного полужизолирующего $GaAs$ марки АГЧП-9 с ориентацией (100) диаметром 40 мм. Перед эпитаксиальным наращиванием осуществлялся процесс химической подготовки подложки [9], в результате которого на ее поверхности формировалась защитная пленка окисла. Сгон защитного окисла осуществлялся в ростовой камере путем нагрева подложки до температуры $580^\circ C$ при давлении мышьяка $P_{As} = 1.3 \cdot 10^{-5}$ Па в течение 10 мин. После этого температура подложки понижалась до ростовой T_s . Использовались температуры роста 150, 200 и $250^\circ C$. Температура подложки определялась по калибровке, полученной по температурам перехода поверхностных структур $GaAs$ с помощью дифракции быстрых электронов на отражение [10].

Нагрев подложки осуществлялся за счет теплового излучения нагревателя (танталовой спирали). Индий для закрепления подложки на держателе не использовался.

Молекулярные потоки As и Ga задавались температурами соответствующих молекулярных источников. При этом поток As контролировался по давлению с помощью ионизационного вакуумметра, а поток Ga — по скорости роста пленки $GaAs$ с использованием методики регистрации осцилляций зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов от поверхности арсенида галлия [11]. Все пленки выращивались со скоростью 1 мкм/ч, толщина слоев 1 мкм. Значения температур роста и давлений As для выращенных слоев приведены в таблице.

2) Исследования поверхности. Исследования поверхности эпитаксиальных слоев $LT-GaAs$ проводились in situ методом дифракции быстрых электронов, а по окончании процесса роста — методом электронной микроскопии реплик.

Условия роста и структурные характеристики эпитаксиальных пленок $LT-GaAs$

Номер образца	$P_{As}, 10^{-5}$ Па	$T_s, ^\circ C$	θ, c	$a_l - a_s, 10^{-4} \text{ \AA}$	[As]-[Ga] ат. %
94	1.1	150	37	85	1.2
93	1.1	200	31	60	1.1
95	1.1	250	23	20	< 0.3
96	1.8	150	47	83	1.4
97	1.8	200	29	65	1.0
98	1.8	250	27	27	0.4

В процессе роста слоев на картине дифракции быстрых электронов наблюдалась сетка тяжёлых основных рефлексов, что позволяет сделать заключение о ступенчато-слоевом механизме роста, атомарной гладкости поверхности и высоком кристаллическом совершенстве выращиваемых слоев $LT-GaAs$. При всех температурах рост идет в условиях избытка мышьяка на поверхности (поверхностная структура (2×1)). Особенностью картины дифракции быстрых электронов является интенсивное диффузное рассеяние, возрастающее при уменьшении температуры роста, а также по мере увеличения толщины выращенного слоя. Это явление, по-видимому, обусловлено высокой избыточной концентрацией мышьяка на поверхности роста и захватом избыточного мышьяка в растущий слой.

Электронная микроскопия реплик показала, что при температуре роста $150^\circ C$ формируется однородный микрозернистый рельеф поверхности эпитаксиального слоя. Зерна размером 100 нм и более вытянуты вдоль одного направления. При увеличении температуры роста происходит резкое уменьшение размера зерна (до $3-5$ нм при $T_s = 250^\circ C$), а зерна приобретают изометрическую форму. Одновременно появляются специфические поверхностные дефекты — ямки роста, имеющие субмикронные размеры ($80-120$ нм). Плотность таких дефектов $10^8 - 10^9$ см $^{-2}$.

Таким образом, исследования поверхности показали, что температура роста является важнейшим параметром, определяющим состояние фронта кристаллизации, а значит, и структуру выращиваемого слоя $LT-GaAs$. Изменение молекулярного потока мышьяка (в 2 раза) также приводит к определенным изменениям состояния поверхности роста, однако влияние этого фактора значительно слабее. Наличие поверхностных неоднородностей (ямки роста) свидетельствует о внутренней неоднородности структуры эпитаксиальных слоев.

3) Рентгеноструктурные исследования. Рентгеноструктурные исследования $LT-GaAs$ проводились методом двухкристальной спектроскопии с использованием CuK_α -излучения. Наблюдались две линии, соответствующие эпитаксиальной пленке и подложке. Разницы параметров решетки пленки и подложки a и полуширины кривых качания θ приведены в таблице. Видно, что наибольшие значения параметра θ , характеризующего степень дефектности слоев, соответствуют слоям, выращенным при наиболее низкой температуре $T_s = 150^\circ C$. При увеличении T_s величина θ уменьшается, приближаясь к значению, соответствующему подложечному материалу ($10-12''$). Кроме того, значения θ несколько возрастают при увеличении молекулярного потока мышьяка. Параметр решетки a_1 всех слоев $LT-GaAs$ был больше, чем параметр решетки объемного арсенида галлия a_s . Как видно из таблицы, величина $\Delta a = a_1 - a_s$ уменьшается при увеличении температуры роста. При $T_s = 150^\circ C$ значения a_1 для слоев, выращенных при различных молекулярных потоках мышьяка, близки. Увеличение Δa при увеличении P_{As} становится заметным только при $T_s = 250^\circ C$.

Таким образом, рентгеноструктурные исследования свидетельствуют о наличии высокой концентрации дефектов в $LT-GaAs$, вызывающих значительное уширение рентгеновских дифракционных линий и существенное увеличение параметра решетки кристалла.

4) Рентгеноспектральный микроанализ. Для определения концентрации избыточного мышьяка в исследованных слоях $LT-GaAs$ нами использовалась методика рентгеноспектрального ми-

кроанализа, дающая информацию, усредненную по достаточно большому объему материала (несколько мкм^3). Последнее обстоятельство позволяет свести к минимуму влияние на результаты измерений специфических эффектов, связанных с обеднением мышьяком приповерхностной области материала при различного рода термообработках.

Измерение отклонения от стехиометрии в LT -GaAs методом рентгеноспектрального микроанализа ставит задачу значительно увеличить точность метода по сравнению с обычным режимом измерений, когда случайная ошибка составляет не менее 5%, а систематическая может достигать 10%. Для прецизионного измерения концентрации основных компонентов Ga и As в арсениде галлия использовалось ускоряющее напряжение 10 кВ, ток зонда 15 нА. Регистрировались линии $\text{Ga}L_\alpha$ и $\text{As}L_\alpha$. Глубина выхода рентгеновского излучения 0.4 мкм . В таких условиях ошибки поправок по методу ZAF для расчета концентраций пренебрежимо малы; поправки, связанные с флюоресценцией, отсутствуют. Измерения проводились без перестройки фона. Фон определялся по эталонному образцу GaAs, выращенному методом Чохральского в условиях, близких к стехиометрическим. Время измерений составляло от 100 до 200 с. Набранное число импульсов в одном измерении превышало 200 000.

Интенсивность линии Ga для эталонного GaAs составляла 1908.0 имп./с при среднеквадратичном отклонении $S = 3.5$ имп./с, а интенсивность линии As составляла 2081.3 имп./с при $S = 3.7$ имп./с. Для различных образцов LT -GaAs интенсивность линии Ga варьировалась от 1886.1 до 1852.0 имп./с при среднеквадратичном отклонении $S = 4$ имп./с, и только для двух образцов S достигало 7 имп./с. Интенсивность линии As в различных образцах LT -GaAs варьировалась от 2101 до 2145 имп./с при среднеквадратичном отклонении 7 имп./с. Возможная погрешность из-за нестабильности процесса измерений периодически контролировалась по эталонному образцу GaAs и по оценке составляла для галлия 0.2%, для мышьяка 0.4%. Описанные выше методы позволили снизить суммарную ошибку измерений разности концентраций галлия и мышьяка в LT -GaAs до абсолютного значения 0.3 ат. %.

Результаты измерений избыточной концентрации мышьяка в исследованных слоях LT -GaAs приведены в таблице. Видно, что наибольший избыток мышьяка содержится в образцах, выращенных при $T_s = 150^\circ \text{C}$, и составляет 1.4 ± 0.3 ат. %. При увеличении температуры роста до 250°C концентрация избыточного мышьяка уменьшается. Как видно из таблицы, использование при выращивании отличающихся в ~ 2 раза молекулярных потоков мышьяка не вызывает соответствующих изменений концентрации избыточного мышьяка в эпитаксиальной пленке.

Таким образом, за счет существенного снижения погрешностей измерений нам удалось методом рентгеноспектрального анализа получить надежные количественные экспериментальные данные о концентрации избыточного мышьяка в LT -GaAs. Максимальная концентрация избыточного мышьяка составляет 1.5 ат. % при $T_s = 150^\circ \text{C}$, а при увеличении температуры роста концентрация избыточного мышьяка быстро убывает.

5) В л и я н и е о т ж и г а. Для формирования кластерной структуры мышьяка выращенные пленки подвергались отжигу в течение 15 мин при температурах $T_a = 400, 500$ или 600°C непосредственно в ростовой камере установки молекулярно-лучевой эпитаксии. Для предотвращения

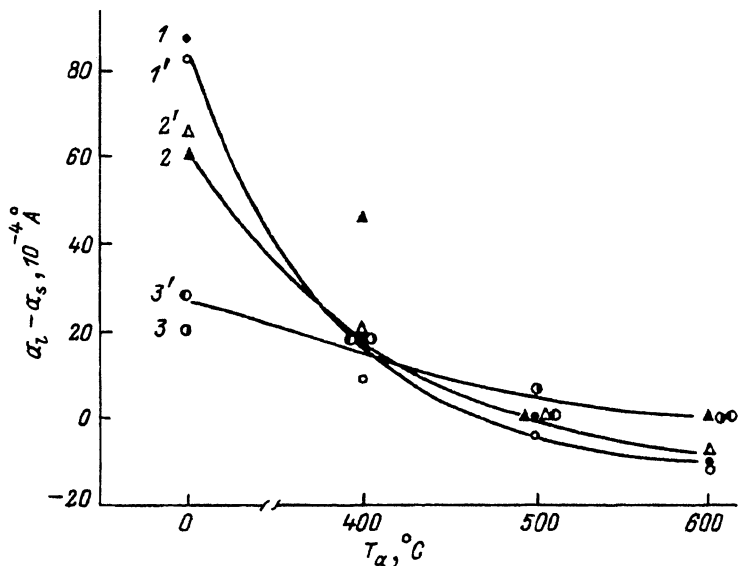


Рис. 1. Зависимости разности параметров решетки пленки $LT-GaAs$ и подложки полуизолирующего $GaAs$ от температуры отжига образцов.

Условия выращивания исходных образцов следующие.

T_s (°C): 1, 1' — 150; 2, 2' — 200; 3, 3' — 250;

P_{As} (10^{-5} Па): 1-3 — 1.1, 1'-3' — 1.8.

ния испарения мышьяка с поверхности отжиг производился при давлении $P_{As} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ Па.

Исследования зависимостей полуширины рентгеновских линий качания от температуры отжига показали, что по мере увеличения температуры отжига величина θ уменьшается до значений $10-15''$, характерных для подложечного материала, что свидетельствует об улучшении совершенства кристаллической структуры.

На рис. 1 представлены зависимости разности параметров решетки $LT-GaAs$ и объемного $GaAs$ от температуры отжига. Видно, что при увеличении температуры α уменьшается до нулевого значения, а в некоторых случаях становится отрицательным.

Изменение концентрации избыточного мышьяка в $LT-GaAs$ при термообработках контролировалось методом рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что концентрация мышьяка в отожженных образцах по сравнению с исходным $LT-GaAs$ уменьшается с увеличением температуры отжига (в ~ 1.5 раза для максимальной температуры $T_s = 600^\circ C$).

Исследования поверхности методом электронной микроскопии реплик показали, что при отжиге эпитаксиальных пленок $LT-GaAs$ уже при $400^\circ C$ происходит усиление поверхностного рельефа. Отжиг при $600^\circ C$ приводит к образованию шероховатой поверхности, качественно одинаковой для всех эпитаксиальных пленок независимо от температуры роста T_s .

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют об изменении концентрации и состояния избыточного мышьяка при отжиге эпитаксиальных пленок $LT-GaAs$.

6) Просвечивающая электронная микроскопия. Исследования микроструктуры LT -GaAs проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа «Philips» EM 420 с ускоряющим напряжением до 120 кВ. Образцы LT -GaAs приготавливались для просвечивающей электронной микроскопии как «в плане» посредством химического травления со стороны подложки, так и в поперечном сечении посредством механической обработки с последующим распылением пучком 5 кэВ Ag^+ -ионов. Использовались методы светлого и темного поля, а также микродифракции.

Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что в образцах, не подвергавшихся термообработке или отожженных при $400^\circ C$, преципитация мышьяка не наблюдается. В образце № 94 (см. таблицу), выращенном при $T_s = 150^\circ C$ и отожженном при $500^\circ C$ в течение 15 мин., обнаруживаются кластеры As, средний размер которых составляет около 2 нм. Оценка концентрации As-кластеров, сделанная с помощью определения толщины ПЭМ-фольги по толщинным контурам, дает значение на уровне $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Сопоставляя средний диаметр и концентрацию As-кластеров с концентрацией избыточного мышьяка в этом образце по данным РСМА, можно утверждать, что только часть мышьяка, содержащегося в эпитаксиальном слое, выделилась в виде преципитатов. При повышении температуры отжига до $600^\circ C$ средний размер кластеров возрастает до 7 нм, а их концентрация оказывается на уровне $(6-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Концентрация мышьяка, содержащегося в кластерах, в пределах погрешности совпадает с данными РСМА, что говорит о полной преципитации избыточного мышьяка в этом образце. При неизменной температуре отжига $600^\circ C$ повышение температуры роста от 150 к 200 и $250^\circ C$ приводит к уменьшению среднего диаметра As-кластеров от 7 нм в образце № 94 до 5 нм в образце № 93 и до 4 нм в образце № 95. При этом концентрация кластеров примерно одинакова для температур роста 150 и $200^\circ C$ и заметно уменьшается для $T_s = 250^\circ C$.

Кластеры мышьяка в LT -GaAs по крайней мере для высоких температур отжига представляют собой образования с упорядоченной кристаллической структурой, о чем свидетельствуют полосы муара на изображениях, полученных в двухлучевых условиях ($g = [111]$) и в оси зоны $[100]$. Пример такого изображения приведен на рис. 2. На картине микродифракции в оси зоны $[100]$ наблюдаются спутельные рефлексы возле рефлексов (220) и (400) , расположенные в направлениях $[110]$. Ранее для выделений мышьяка, например, на дислокациях $[12,13]$ в GaAs было показано, что преципитаты образуют гексагональную плотноупакованную структуру с осью C , расположенной вдоль одного из направлений $[111]$ в GaAs-матрице. Такое же взаимное расположение кристаллических решеток As-кластеров и GaAs-матрицы было обнаружено $[14]$ в слоях, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре.

Следует заметить, что концентрация кластеров As, будучи в основном однородной по толщине слоя, имеет плавный спад к границе раздела с подложкой на протяжении приблизительно 0.1 мкм, а в слое толщиной 60–70 нм вблизи границы кластеры вообще отсутствуют. Такое распределение концентрации кластеров мышьяка по толщине слоя иллюстрирует рис. 3, на котором представлена электронная микрофотография образца № 93, отожженного при $600^\circ C$. Обнаруженная особенность распределе-

Рис. 2. Электронная микрофотография в светлом поле параллельно оси зоны [001] кластеров As в образце № 94 ($T_s = 150^\circ \text{C}$, $T_a = 600^\circ \text{C}$).

На изображении кластеров наблюдаются полосы муара, параллельные двум взаимно перпендикулярным направлениям [110].

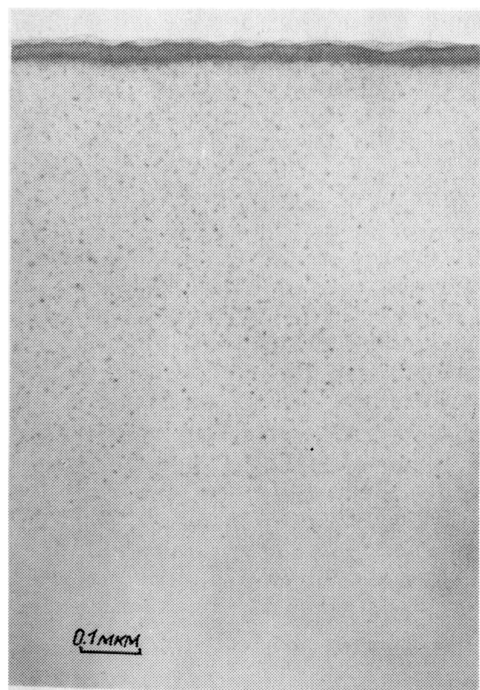
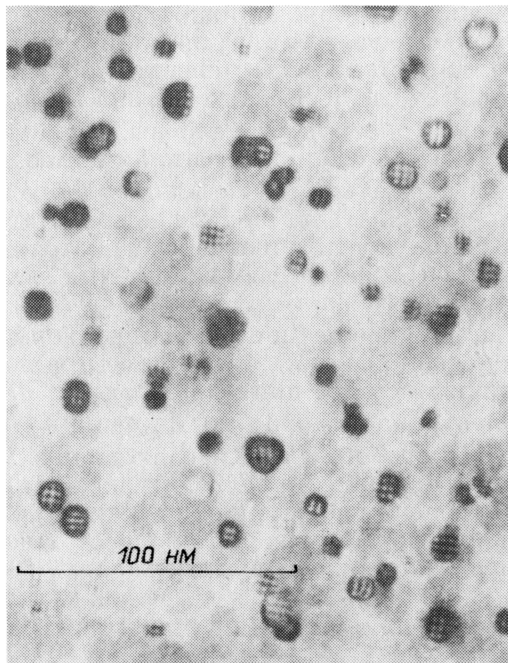


Рис. 3. Электронная микрофотография поперечного сечения образца № 93 ($T_s = 200^\circ \text{C}$, $T_a = 600^\circ \text{C}$) снятая вне оси зоны [110].

Возле границы с подложкой кластеры в эпитаксиальном слое отсутствуют.

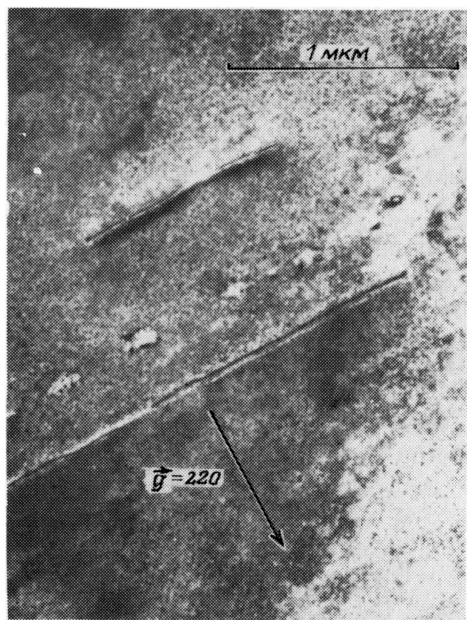


Рис. 4. Светлопольное изображение дислокаций в образце № 94, отожженном при 600°C .

Дислокации имеют краевой тип и расположены вдоль одного из направлений [110].

ния кластеров, очевидно, свидетельствует о том, что захвата избыточного мышьяка в растущий слой практически не происходит на начальной стадии роста и постепенно нарастает, выходя на стабильный уровень лишь после того, как толщина выросшего слоя достигает 0.15 мкм.

Микроструктура слоев LT -GaAs помимо присутствия кластеров мышьяка характеризуется наличием заметной плотности дефектов, вытянутых преимущественно вдоль одного из направлений [110]. Такие дефекты можно видеть на рис. 4, где представлена электронная микрофотография с поверхности образца № 94, отожженного при 600°C . Анализ показывает, что наблюдаемые дефекты являются дислокациями краевого типа. Кроме того, присутствовали дефекты других типов, в частности дефекты, дающие пятнистый темный контраст при наблюдении с поверхности. Оценка плотности таких дефектов дает значения, сходные по порядку величины с плотностью поверхностных дефектов, обнаруженных методом электронной микроскопии реплик.

Таким образом, исследования LT -GaAs методом просвечивающей электронной микроскопии позволили обнаружить кластеры мышьяка, встроенные в матрицу арсенида галлия. Установлено, что такие кластеры формируются в процессе отжига материала при $T_a > 500^\circ\text{C}$. Размер кластеров As в зависимости от концентрации избыточного мышьяка в слоях варьируется в пределах от 2 до 7 нм, а их концентрация оказывается порядка $1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$.

7) Электропроводность и фотолюминесценция. Все исследованные слои LT -GaAs (как отожженные, так и неотожженные) обладали высоким удельным сопротивлением ($\rho > 10^4\text{ Ом} \cdot \text{см}$), точное значение которого не удалось измерить из-за шунтирующего сопротивления толстой (330 мкм) подложки полуизолирующего GaAs.

Исследования фотолюминесценции проводились при 4.2 К в диапазоне 0.8–1.2 мкм. Спектры фотолюминесценции образца № 93, выращенного при 200°C и отожженного при различных температурах, представлены на рис. 5. Интенсивность линий излучательной рекомбинации во всех образцах была весьма низкой. Наиболее интенсивной была линия 1.49 эВ, связанная с мелким фоновым акцептором углеродом. Ни на одном образце нам не удалось зарегистрировать рекомбинационного излучения экситонов или экситонно-примесных комплексов. В некоторых случаях наблюдалось слабое излучение в области 1.47–1.30 эВ, интенсивность и спектральное распределение которого существенно изменялись от образца к образцу. Наличие линий излучательной рекомбинации в этой области энергий для LT -GaAs, выращенного при 325°C , было недавно обнаружено авторами [15] и приписывается близкой паре дефектов $V_{\text{Ga}} - \text{As}_i$. В более длинноволновой части спектра наблюдалась широкая полоса с максимумом вблизи 1 эВ. Сходную линию фотолюминесценции LT -GaAs наблюдали ранее авторы [5].

В ситуации, когда толщина эпитаксиальной пленки d мала ($\alpha d \sim 1$; α — коэффициент поглощения возбуждающего света), часть возбуждающего люминесценцию света поглощается в подложке. Вследствие этого необходимо выделить из регистрируемого спектра фотолюминесценции вклады эпитаксиального слоя LT -GaAs и полуизолирующей подложки. Записанные отдельно спектры фотолюминесценции подложки содержали две линии, одна из которых связана с мелким акцептором углеродом, а вторая имеет максимум вблизи 1 эВ и связана с глубоким центром. Для

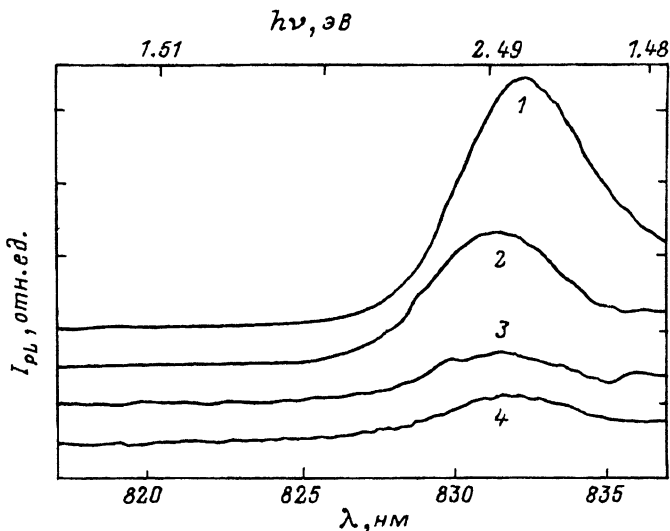


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции при 4.2 К образца № 93, выращенного при 200° С и отожженного при различных температурах.

Температура отжига (° С): 1 — 600, 2 — 500, 3 — 400, 4 — не отжигался.

выделения вклада подложки мы провели сравнение спектров, записанных со стороны эпитаксиальной пленки $LT-GaAs$ с помощью He-Ne-лазера ($\lambda = 0.63$ мкм, $\alpha \sim 3 \cdot 10^4$ см $^{-1}$) и Ag^+ -лазера ($\lambda = 0.51$ мкм, $\alpha \sim 1 \cdot 10^5$ см $^{-1}$). Сравнение этих спектров показало, что линия вблизи 1 эВ в основном обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда в подложке. Кроме того, удалось выделить вклад подложки в линию фотолюминесценции 1.49 эВ, связанную с углеродом.

При отжиге образцов интенсивность линии, связанной с углеродом (сигнал от пленки $LT-GaAs$), увеличивалась и была максимальной при $T_a = 600^\circ$ С. При этом сигнал от подложки не изменялся. Поскольку концентрация акцептора углерода в процессе отжига, по-видимому, сколько-нибудь существенно не изменяется, то можно заключить, что при отжиге происходит увеличение безызлучательного времени жизни носителей заряда. Каких-либо смещений энергетического положения линии, связанной с углеродом, которые, согласно [5], могли бы свидетельствовать об обеднении мышьяком приповерхностного слоя при отжиге, нами не наблюдалось.

8) О б с у ж д е н и е. Исследования структуры эпитаксиальных пленок $LT-GaAs$, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре, показали, что в этих условиях роста формируются слои с высокой концентрацией избыточного мышьяка. Измеренное нами методом рентгеноспектрального анализа значение избытка мышьяка согласуется с опубликованными ранее данными оже-спектроскопии [2]. Максимальная избыточная концентрация мышьяка составляет ~ 1.5 ат. % и быстро убывает при увеличении температуры выращивания. Изменение молекулярного потока мышьяка при выращивании $LT-GaAs$ оказывает относительно слабое влияние на концентрацию избыточного мышьяка в эпитаксиальном слое. Анализ результатов измерений параметра решетки в $LT-GaAs$ с учетом тетраэдрических радиусов As (118 пм), Ga

(126 пм) и размеров тетраэдрических междоузлий (108 пм) показывает, что часть избыточного мышьяка скорее всего располагается в междоузлиях. Концентрация антиструктурных дефектов As_{Ga} , по-видимому, значительно меньше концентрации междоузельных As_i и, по данным ЭПР [2], составляет $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для $LT-GaAs$, выращенного при 200° C . Чрезвычайно высокая концентрация дефектов, образующих глубокие уровни в запрещенной зоне, обеспечивает малое время жизни носителей заряда и высокое удельное сопротивление материала. Свидетельствующие об этом результаты наших измерений электропроводности и фотолюминесценции соответствуют данным [2,4,5].

Отжиг слоев $LT-GaAs$ в диапазоне температур $400-600^\circ \text{ C}$ приводит к изменению их микроструктуры, причем эти изменения усиливаются по мере увеличения температуры отжига. Данные рентгеноспектрального микроанализа свидетельствуют, что в отожженных слоях сохраняется высокая концентрация избыточного мышьяка. При термообработке в $LT-GaAs$ формируются кластеры мышьяка размером от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров в зависимости от концентрации избыточного мышьяка в слое. Концентрация этих кластеров составляет около 10^{17} см^{-3} . Кластеры мышьяка имеют кристаллическую структуру, причем межатомные расстояния в этой структуре близки к межатомным расстояниям в матрице $GaAs$. Кристаллическое совершенство матрицы при отжиге существенно повышается, о чем свидетельствуют уменьшение полуширины рентгеновских кривых качания, релаксация параметров решетки и увеличение интенсивности фотолюминесценции. Электронные свойства отожженного при 600° C $LT-GaAs$, согласно [3], определяются свойствами распределенных по объему барьеров Шоттки $GaAs/As$ -кластер, которые создают вокруг себя области обеднения, закрепляют уровень Ферми в глубине запрещенной зоны и обеспечивают малое время жизни носителей заряда за счет высокой скорости рекомбинации на поверхностных состояниях. Полученные нами данные по электропроводности и фотолюминесценции не противоречат этой модели.

Таким образом, проведенные нами исследования структуры и свойств арсенида галлия, выращенного методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре, позволяют заключить, что такой материал содержит значительный избыток мышьяка, концентрация которого определяется температурой роста, а состояние — температурой термообработки. Свойства исходного $LT-GaAs$ определяются высокой концентрацией междоузельного мышьяка и других точечных дефектов решетки (в частности, антиструктурных дефектов As_{Ga}), а свойства отожженного при 600° C $LT-GaAs$ — высокой концентрацией кластеров мышьяка нанометрового размера. В случае более низких температур отжига (400 и 500° C), по-видимому, реализуется промежуточная ситуация.

2. Микроволновое поглощение

1) Эксперимент. Пленки $LT-GaAs$ на подложке $GaAs$ были исследованы методом модулированного микроволнового поглощения (ММП) в слабых магнитных полях на спектрометре ЭПР типа «Varian» E-112. Для компенсации остаточной намагниченности сердечника электромагнита использовались катушки Гельмгольца, позволившие сканировать вблизи нулевых полей со смещением -90° . Измерения производились на частоте $9,4 \text{ ГГц}$ при мощности возбуждения 50 мВт . Экспе-

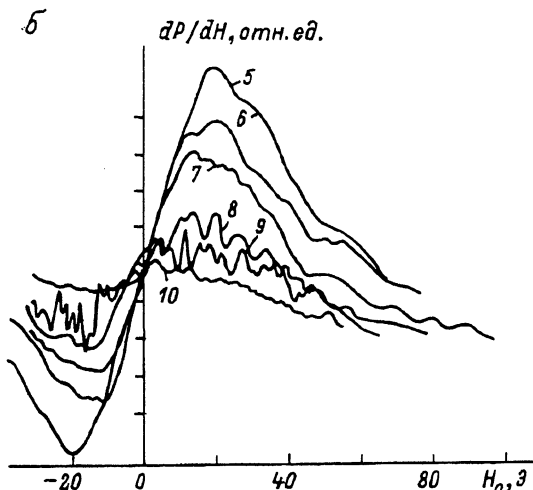
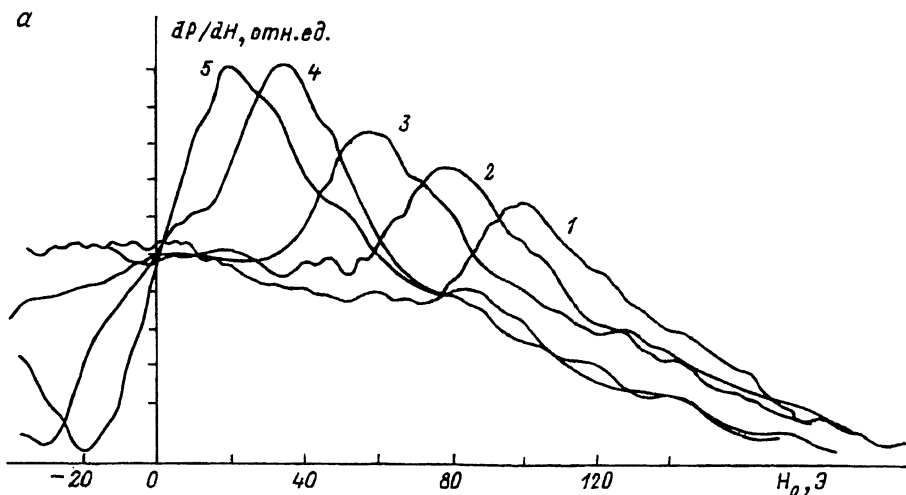


Рис. 6. Зависимость производной интенсивности микроволнового поглощения от магнитного поля для различных температурах для образца № 95, отожженного при 400°C .

T (К): 1 — 3.4, 2 — 3.65, 3 — 3.7, 4 — 3.9, 5 — 4.0, 6 — 4.1, 7 — 4.2, 8 — 5.0, 9 — 5.9, 10 — 8.0.

риментально регистрировалась первая производная сигнала поглощения dP/dH на частоте модуляции 100 кГц при амплитуде модуляции 20 Э. Температурные измерения в диапазоне 3–300 К производились с помощью проточного гелиевого криостата фирмы «Oxford Instruments». Точность измерения температуры образца при $T < 4.2$ К составляла 0.01 К и возрастала до 1 К по мере повышения температуры до 15 К и выше.

Эффект ММП наблюдался в большинстве образцов, однако интенсивность и форма сигнала изменялись от образца к образцу. Полевая и температурная зависимости величины dP/dH позволяют выделить два типа сигнала.¹

Сигнал первого типа приведен на рис. 6. Характерной особенностью такого сигнала является наличие локальных экстремумов шириной

¹ Кроме этих сигналов, в образце № 95 (неотожженном) и образце № 98 (отожженном при 600°C) в полевой зависимости сигнала dP/dH наблюдались осцилляции при $T < 4.1$ и $T < 3.4$ К соответственно.

40–50 Э в полях $H_0 < 100$ Э. При повышении температуры локальные экстремумы, соответствующие положительному и отрицательному значениям поля H_0 , сближаются и при температуре ~ 4 К, примерно одинаковой для всех образцов, образуется линия ММП, не имеющая перегиба в нулевом поле. При дальнейшем увеличении температуры интенсивность сигнала уменьшается и микроволновое поглощение исчезает. Сигнал этого типа наблюдался для всех образцов серии № 94 ($T_s = 150^\circ$ С, $P_{As} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ Па), как неотожженных, так и отожженных при различных температурах, а также в образце № 95 ($T_s = 250^\circ$ С, $P_{As} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ Па, отожженном при 400° С).

Сигнал второго типа — микроволновое поглощение в нулевом магнитном поле — наблюдался в большинстве образцов, причем температура его исчезновения изменялась от ~ 4 до ~ 10 К. При понижении температуры экстремумы сигнала второго типа не смешались в область больших магнитных полей. В области относительно высоких температур ($T > 4$ К) нам не удалось обнаружить каких-либо отличий в форме линий ММП для сигналов первого и второго типов. Следует отметить, что в отличие от данных [7,8], где сигналы ММП обоих типов наблюдались одновременно на одних и тех же образцах, нам удалось наблюдать эти сигналы по отдельности: в одних образцах мы наблюдали только сигналы первого типа, а в других — только сигналы второго типа.

Интенсивность сигналов ММП существенно (на 2 порядка) изменялась от образца к образцу. Наиболее интенсивные сигналы наблюдались для образцов (см. таблицу) № 95 и 94, отожженных при 400° С, а также для образца № 98, отожженного при 600° С. Если не принимать во внимание режимы термообработки и сравнить между собой серии образцов, отличающиеся условиями выращивания, то можно заключить, что сигналы ММП для образцов серии № 94 в среднем несколько выше, чем для образцов других серий. Самые слабые сигналы наблюдались для образцов серии № 93 и 96. Напротив, если сравнить между собой группы образцов, отличающихся режимами отжига, не принимая во внимание различие условий роста, то выделить какую-либо группу не представляется возможным.

Таким образом, проведенные нами исследования подтвердили наличие магнитозависимого микроволнового поглощения в слабых магнитных полях в образцах LT -GaAs, обнаруженного ранее авторами [7].

2) Г и п о т е з а о с в е р х п р о в о д и м о с т и к л а с т е р о в м ы ш ь я к а. Обычно считается, что появление ниже некоторой критической температуры T_c сигнала микроволнового поглощения, сходного по форме с приведенным на рис. 6 и обладающего характерной зависимостью от магнитного поля и температуры, является признаком наличия в образце сверхпроводящей фазы. При этом сигнал dP/dH , максимум которого при понижении температуры смещается в область больших магнитных полей, соответствует сверхпроводнику I рода [16], а сигнал вблизи нулевых магнитных полей — сверхпроводнику II рода и ВТСП [17]. В пользу такой интерпретации свидетельствует также ряд особенностей сигнала ММП в LT -GaAs: наличие гистерезиса при изменении знака магнитного поля, увеличение шумов вблизи T_c , отсутствие зависимости от ориентации образца в магнитном поле. Более того, авторам работы [7] удалось обнаружить диамагнитный вклад сверхпроводниковой фазы в диэлектрическую восприимчивость образцов LT -GaAs.

Таким образом, результаты наших исследований микроволнового поглощения в LT -GaAs согласуются с данными [7] и скорее всего свидетельствуют о наличии сверхпроводящей фазы в образцах. По мнению авторов [7], сверхпроводниковыми свойствами в LT -GaAs могут обладать обогащенные мышьяком слоистые структуры или кластеры мышьяка, хотя в обычном объемном состоянии мышьяк сверхпроводящих свойств не проявляет. Для проверки этой гипотезы представляет интерес сопоставить данные ММП с условиями получения и результатами структурных исследований образцов. Такое сравнение показало, что ни изменения молекулярного потока мышьяка и температуры роста, влияющие на избыток мышьяка на поверхности роста и в объеме LT -GaAs, ни изменения режимов отжига, постепенно приводящие к формированию кластеров мышьяка нанометрового размера из относительно равномерно распределенных в объеме LT -GaAs дефектов (As_i , As_{Ga} и т.п.), не вызывают каких-либо закономерных изменений сигнала ММП, хотя от образца к образцу величина сигнала изменялась на 2 порядка и, более того, изменялся его тип. Достаточно большой набор образцов (24 шт.) и закономерное изменение кристаллической структуры при вариации условий их получения, на наш взгляд, позволяют с достаточной степенью достоверности заключить, что микроволновое поглощение в образцах LT -GaAs, по-видимому, не связано с дефектами или кластерами, непосредственно формируемыми избыточным мышьяком.

3) Гипотеза о сверхпроводимости кластеров индия. Отсутствие взаимосвязи микроволнового поглощения с концентрацией и состоянием избыточного мышьяка в LT -GaAs заставляет искать иное объяснение эффекта ММП. В работе [8] было показано, что сигнал ММП можно связать с индием, который часто наносится на обратную сторону подложки для улучшения теплового контакта с подложкодержателем и в процессе роста слоя LT -GaAs и последующей термообработки в ростовой камере установки молекулярно-лучевой эпитаксии диффундирует в глубь подложки. При этом наличие низкополевой и относительно высокотемпературной составляющей микроволнового поглощения (сигнал II рода согласно нашей классификации) авторы объяснили возможным формированием кластеров индия с более высокой T_c , чем в обычном объемном состоянии.

Следует отметить, что при выращивании и термообработках образцов LT -GaAs мы не использовали индий ни для закрепления подложек, ни для каких-либо иных целей. Для детальной проверки гипотезы [8] о связи сигнала ММП с индием мы провели исследования подложек, на которых производилось выращивание слоев LT -GaAs. Используемые нами подложки полуизолирующего GaAs специально индием не легировались. Исследования низкотемпературной фотолюминесценции подложек GaAs не выявили каких-либо особенностей в спектре. Положение линий фотолюминесценции соответствовало нелегированному материалу, что позволило дать оценку концентрации индия $[In] < 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для более точной оценки концентрации индия был использован метод рентгеновского спектрального микроанализа в режиме измерения следов. Для увеличения стабильности измерений и чувствительности метода были предприняты специальные меры, описанные ниже. Использовался большой ток зонда (200 нА), причем ток контролировался и стабилизировался перед измерением в каждой точке. Ускоряющее напряжение составля-

ло 15 кВ, возбуждаемый объем оценивался в 10–20 мкм³. Время измерений выбиралось исходя из необходимой точности измерений и составляло 200 с, минимальное число измерений — 5. Измерения фона на исследуемых образцах не проводились, он измерялся по эталону. В качестве эталона использовался арсенид галлия, легированный индием с [In] ~ 1 вес.%. Измерения показали, что во всех подложках концентрация индия составляет ~ 1 · 10¹⁸ см⁻³. Суммарная относительная погрешность измерений при этом оценивается в 50%.

Таким образом, рентгеноспектральный анализ, как и исследования фотолюминесценции, свидетельствует о весьма низкой концентрации индия в использованных для выращивания *LT*-GaAs подложках арсенида галлия. При концентрации индия ~ 1 · 10¹⁸ см⁻³ формирование в подложке кластеров индия, способных обеспечить заметное поглощение СВЧ-излучения, представляется крайне маловероятным. Для экспериментальной проверки этого утверждения для одной из подложек в установке молекулярно-лучевой эпитаксии были проведены все циклы термообработок, соответствующих росту и отжигам *LT*-GaAs, но слой *LT*-GaAs не выращивался. Как и ожидалось, при исследовании микроволнового поглощения в таких образцах сигнала ММП обнаружить не удалось.

Таким образом, проведенные исследования показали, что магнито-зависимое в слабых магнитных полях микроволновое поглощение образцов *LT*-GaAs не связано с наличием включений индия в подложках.

4) **Обсуждение.** Итак, проведенные исследования показали, что ни кластеры мышьяка (или обогащенные мышьяком слоевые структуры), формируемые в пленках *LT*-GaAs, ни индий, содержащийся в незначительной концентрации в подложке, по-видимому, не являются причиной магнито-зависимого в слабых магнитных полях микроволнового поглощения, экспериментально наблюдающегося в исследованных образцах. Вопрос о природе этого эффекта остается открытым. Анализ экспериментальных данных, и в частности отсутствие видимых закономерностей в изменении интенсивности и типа сигнала ММП, позволяет предположить, что объектом, ответственным за микроволновое поглощение, являются специфические неконтролируемые дефекты, возникающие на ростовой поверхности и сохраняющиеся на границе пленка-подложка или перемещающиеся вместе с фронтом кристаллизации. Наличие достаточно высокой концентрации такого рода дефектов в исследованных образцах было обнаружено нами при электронно-микроскопических исследованиях поверхности роста методом реплик (см. раздел 1, п. 2), а также при исследовании приповерхностной области пленок на просвет (см. раздел 1, п. 6).

Подобные дефекты наблюдались ранее, например при выращивании слоев арсенида галлия методом газофазной эпитаксии [18], и представляют собой расплавленные при температуре роста частицы галлия размером в несколько единиц или десятков нанометров, обогащенные различными примесями.

Известно, что галлий является сверхпроводником I рода с критической температурой ~ 1.1 К. Захват в расплавленные при температуре роста микрочастицы галлия различных примесей, возможно, увеличивает T_c . Особо следует отметить возможность обогащения таких микрочастиц индием, для которого $T_c = 3.4$ К, поскольку ранее было установлено [19],

что вследствие сегрегации концентрация изовалентной примеси индия на поверхности арсенида галлия может на несколько порядков превышать соответствующее значение в объеме GaAs. Высокие значения температуры исчезновения микроволнового поглощения, возможно, связаны также с малостью геометрических размеров ростовых галлиевых (или индий-галлиевых) кластеров. Увеличение T_c при уменьшении размеров кластеров олова наблюдалось в [20]. Особо следует остановиться на причинах существования микрочастиц галлия на ростовой поверхности LT -GaAs, сильно обогащенной мышьяком.

На наш взгляд, одна из возможных причин этого явления состоит в том, что адсорбированные на поверхности атомы мышьяка при низкой температуре роста обладают малым коэффициентом диффузии. В результате захват избыточного мышьяка фронтом кристаллизации в объеме пленки LT -GaAs происходит быстрее, нежели его диффузия к местам сильных локальных отклонений от стехиометрии в пользу элемента III группы. Следствием этого, по-видимому, должно быть отсутствие широко выраженной зависимости концентрации и размеров галлиевых (или индий-галлиевых) кластеров в LT -GaAs от величины избытка мышьяка и формы, в которой избыточный мышьяк присутствует в слоях. Определяющими же факторами, по-видимому, будут плотность дислокаций и однородность подложки, качество ее поверхности, причем эти параметры могут изменяться, вообще говоря, не только от одной подложки к другой, но и по площади одной и той же подложки (например, вследствие W-образного распределения дислокаций, характерного для монокристаллов GaAs, выращиваемых методом Чохральского).

Таким образом, предложенная гипотеза позволяет объяснить значительный разброс величины микроволнового поглощения от образца к образцу и отсутствие корреляции между сигналом ММП и режимами выращивания и термообработки пленок LT -GaAs. Предположение о сверхпроводниковых свойствах металлических галлиевых (или индий-галлиевых) кластеров, формирующихся при выращивании LT -GaAs, не противоречит результатам исследований структуры, свойств и микроволнового поглощения, проведенных как в настоящей работе, так и в работах [7,8].

3. Заключение

Проведенные в настоящей работе исследования пленок арсенида галлия, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низких температурах 150, 200 и 250° С, показали, что такой материал содержит до 1.5 ат.% избыточного мышьяка. Концентрация избыточного мышьяка быстро убывает при увеличении температуры роста, но относительно слабо зависит от величины молекулярного потока мышьяка при эпитаксии. В выращенных слоях основная часть избыточного мышьяка находится в тетраэдрических междоузлиях.

При термообработке избыточный мышьяк формирует кластеры. Концентрация кластеров составляет $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а их размер зависит как от температуры отжига, так и от концентрации избыточного мышьяка в исходном материале и варьируется в пределах от 2 до 7 нм. Параметр решетки эпитаксиального слоя и полуширина рентгеновских линий качества, характеризующая кристаллическое совершенство материала, по мере увеличения температуры отжига до 600° С уменьшаются до значений,

характерных для обычного объемного GaAs. Увеличение интенсивности фотолюминесценции свидетельствует об уменьшении концентрации дефектов в матрице LT -GaAs при отжиге.

Пленки LT -GaAs, как исходные, так и отожженные, были высокоомными ($\rho > 10^4$ Ом·см) и характеризовались малым временем жизни неравновесных носителей. Электронные свойства исходного LT -GaAs, по-видимому, определяются высокой концентрацией точечных дефектов, а отожженного при 600°C — высокой концентрацией кластеров мышьяка. При отжиге при 400 и 500°C , по-видимому, имеет место промежуточная ситуация.

При исследовании микроволнового поглощения в слабых магнитных полях были обнаружены сигналы двух типов. Форма, температурно-полевые зависимости и ряд характерных особенностей позволяют интерпретировать обнаруженные сигналы как признак присутствия в исследованных образцах фазы сверхпроводника I рода и сверхпроводника II рода соответственно.

Отсутствие корреляций типа и интенсивности сигнала ММП с концентрацией, состоянием и характером распределения избыточного мышьяка в LT -GaAs не подтверждает гипотезу [7] о том, что сверхпроводниковой фазой являются кластеры мышьяка или какие-либо иные обусловленные мышьяком структуры, закономерно образующиеся в процессе роста и отжига пленок. То обстоятельство, что мы не использовали индий при выращивании образцов, а концентрация индия в подложке мала, позволяет заключить, что в исследованных нами образцах сигнал ММП не связан с наличием кластеров индия в подложках, как это имело место в [8], что подтвердили непосредственные исследования микроволнового поглощения в таких подложках. Высказано предположение, что магнитозависимое в слабых магнитных полях микроволновое поглощение в исследованных образцах может быть обусловлено галлиевыми (или индий-галлиевыми) кластерами, образующимися при выращивании слоев LT -GaAs. Дефекты роста такого типа с достаточной концентрацией были обнаружены нами экспериментально. Предложенное объяснение природы микроволнового поглощения в LT -GaAs не противоречит результатам детальных исследований кристаллической структуры, свойств и микроволнового поглощения, приведенным в данной работе и в работах [7,8].

Авторы благодарны В.А.Харченко за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Smith F.W., Calawa A.R., Chang-Lee Chen, Mantra M.J., Mahonev L.J. // IEEE Electron Devices Lett. 1988. V. 9. P. 77.
- [2] Kaminska M., Liliental-Weber Z., Weber E.R., George T., Kortright J.B., Smith F.W., Tsang B.-Y., Calawa A.R. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 1831.
- [3] Melloch M.R., Mahalingam K., Otsuka N., Woodall J.M., Warren A.C. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 111. P. 39.
- [4] Pechner R.A., Johnson D.A., Shiralagi K.T., Gerber D.S., Dropad R., Maracas G.N. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 111. P. 43.
- [5] Viturro R.E., Melloch M.R., Woodall J.M. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. P. 3007.
- [6] Klingenstein M., Kuhl J., Notzel R., Ploog K., Rozenweig J., Moglegstue C., Hulsmann A., Schneider Jo. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. P. 627.
- [7] Baranowsky J.M., Liliental-Weber Z., Yau W.F., Weber E.R. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 3079.

- [8] Li V.K., Huang Y., Fan Z., Jiang C., Mei X.B., Yin B., Zhou J.M., Mao J.C., Fu J.S., Wu E. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 71. N 4. P. 2018.
- [9] Дворянская Г.Г., Яссен М.Л., Дворянkin В.Ф., Петров А.Г., Степанова Т.С. // *Поверхность.* 1987. Т. 1. С. 89-93.
- [10] Преображенский В.В., Лубышев Д.И., Мигаль В.П. // *Поверхность.* 1989. Т. 9. С. 156-158.
- [11] Мошегов Н.Т., Стенин С.И., Торопов А.И. // *Поверхность.* 1990. Т. 5. С. 83-89.
- [12] Cullis A.G., Augustus P.D., Stirland D.J. // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. N 5. P. 2556-2560.
- [13] Lee B.-T., Bourett E.D., Gronsky R., Park I. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65(3). P. 1030-1035.
- [14] Melloch M.R., Otsuka N., Woodall J.M., Warren A.C., Freeouf J.L. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. N 15. P. 1531-1533.
- [15] Yu P.W., Reynolds D.C., Stutz C.E. // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. P. 1432.
- [16] Kheifets A.S., Veinger A.I. // *Physica C.* 1990. V. 165. P. 491.
- [17] Masterov V.F., Egorov A.I., Gerasimov N.P., Kozyrev S.V., Likholit I.L., Saveliev I.G., Fyodorov A.F., Shtel makh K.F. // *Pis'ma JETP.* 1987. V. 46. P. 289.
- [18] Lavrentieva L.G., Ivonin I.V., Krasilnikova L.M., Vilisova M.D. // *Kristall und Technik.* 1980. V. 15. N 6. P. 683-689.
- [19] Лубышев Д.И., Мигаль В.П., Преображенский В.В., Чалдышев В.В., Шмарцев Ю.В. // *ФТП.* 1989. Т. 23. № 10. С. 1913.
- [20] Giaver L., Zeller H.R. // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 20. P. 1504.

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 апреля 1993 г.