

Сверхрешетка кластеров мышьяка в арсениде галлия, выращенном молекулярно-лучевой эпитаксией при низкой температуре

© В.В. Чалдышев*, Н.А. Берт, А.Е. Куницын, Ю.Г. Мусихин, В.В. Преображенский*, М.А. Путьто*, Б.Р. Семягин*, В.В. Третьяков, Р. Werner†

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

† Max-Planck-Institute of Microstructure Physics,
D-06120 Halle, Germany

(Получена 27 мая 1998 г. Принята к печати 28 мая 1998 г.)

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии при 200°C выращена сверхрешетка InAs/GaAs, содержащая 30 δ -слоев InAs, номинальной толщиной 1 монослой, разделенных слоями GaAs толщиной 30 нм. Установлено, что концентрация избыточного мышьяка в такой сверхрешетке составляет $0.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Отжиг образцов при 500 и 600°C в течение 15 мин привел к преципитации избыточного мышьяка преимущественно на δ -слоях InAs. В результате была получена сверхрешетка двумерных слоев наноразмерных кластеров As, пространственно совпадающая со сверхрешеткой δ -слоев InAs в матрице GaAs.

Арсенид галлия, выращиваемый методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низких температурах $T \sim 200^\circ\text{C}$ (LT -GaAs), привлекает значительное внимание благодаря большому электрическому сопротивлению, высокому напряжению пробоя и рекордно малому времени жизни неравновесных носителей заряда [1–5]. Главной особенностью LT -GaAs является избыток мышьяка As (до 1.5 ат%), захватываемый в растущий слой при низкотемпературной эпитаксии. В процессе отжига при достаточно высокой температуре $T \geq 500^\circ\text{C}$ избыточный мышьяк образует кластеры, встроенные в матрицу GaAs. В обычном LT -GaAs кластеры неупорядоченно распределены по всему объему эпитаксиальной пленки. Было, однако, показано, что пространственным распределением кластеров мышьяка можно управлять с помощью δ -легирования индием [6–8]. При этом гетерогенное зарождение кластеров избыточного мышьяка на δ -слоях InAs приводит к образованию двумерных слоев кластеров.

Цель данной работы — создание многопериодной сверхрешетки двумерных слоев кластеров мышьяка, разделенных матрицей GaAs, не содержащей кластеров. Для создания двумерных слоев кластеров использовалось δ -легирование индием.

Сверхрешетка InAs/GaAs была выращена методом молекулярно-лучевой эпитаксии при 200°C в двухкамерной установке МЛЭ "Катунь" на подложке полуизолирующего арсенида галлия диаметром 50 мм и ориентации (100). Сверхрешетка состояла из 30 периодов. Номинальная толщина δ -слоев InAs составляла 1 монослой (МС). Толщина слоев GaAs была 30 нм. Выращенная структура была разделена на три части. Одна часть не подвергалась каким-либо обработкам. Две другие отжигались соответственно при 500 и 600°C в течение 15 мин в установке МЛЭ при избыточном давлении мышьяка.

Усредненная концентрация индия в структуре была измерена методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Метод РСМА использовался также для оценки концентрации избыточного мышьяка в образцах [4]. Для более точного измерения избытка мышьяка использовались измерения оптического поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне, обусловленного антиструктурными дефектами As_{Ga} [9–11]. Микроструктура образцов до и после отжигов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на поперечных сечениях. Для подготовки образцов использовалась обычная процедура механической шлифовки и полировки с последующим травлением ионами Ar^+ [4,12]. Исследования проводились как в дифракционном режиме, так и в режиме высокого разрешения с помощью электронных микроскопов Philips EM 420 и JEM 4000.

На рис. 1 представлено темнопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения структуры, на котором наблюдается периодический контраст в виде тонких темных линий. Геометрическое положение линий темного контраста совпадает с ожидаемым положением δ -слоев InAs в сверхрешетке. Период сверхрешетки оказался равным $T_{SL} = 28 \pm 1 \text{ нм}$. Эта величина хорошо согласуется с данными проведенных ранее исследований методом высокоразрешающей рентгеновской дифракции ($T_{SL} = 28 \pm 2 \text{ нм}$) [13].

РСМА показал, что усредненная концентрация индия в структуре составляет $1.1 \pm 0.1 \text{ мол.}\%$. С учетом того, что период сверхрешетки $T_{SL} = 28 \text{ нм}$, толщина слоев InAs должна быть 0.3 нм, т.е. $\sim 1 \text{ МС}$. Однако электронно-микроскопические исследования в режиме высокого разрешения показали (рис. 2), что толщина слоев, содержащих индий, составляет 4 МС. Разница между номинальной и наблюдаемой методом ПЭМ толщиной слоя, содержащего индий, по-видимому, обусловлена мелкомасштабным рельефом поверхности роста [12].

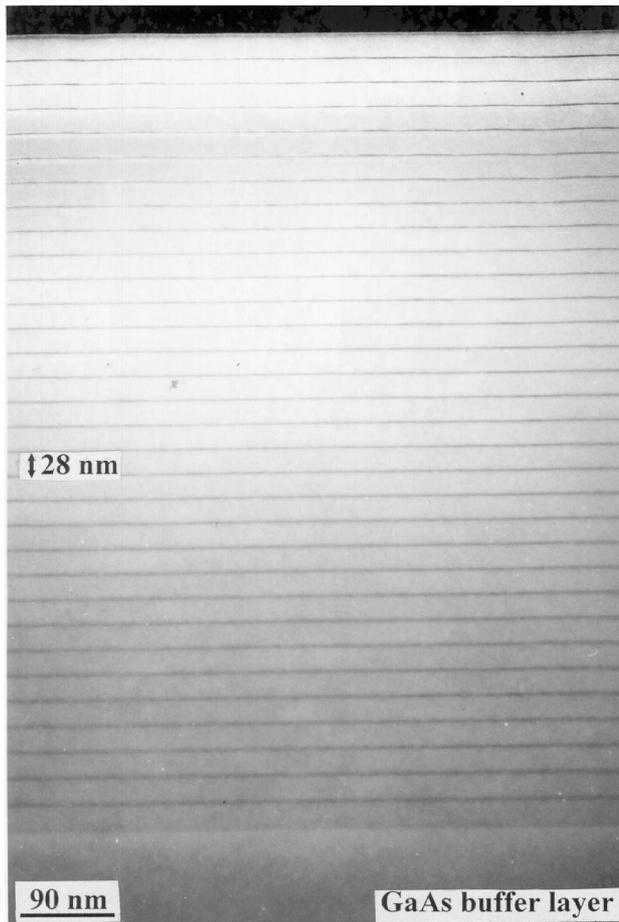


Рис. 1. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения сверхрешетки InAs/GaAs, выращенной при низкой температуре. Рефлекс (200). Темный контраст соответствует δ -слоям InAs. Образец не отжигался.

Концентрация избыточного мышьяка в сверхрешетке InAs/GaAs, выращенной при 200°C , по оценке методом РСМА оказалась порядка $0.6\text{ ат}\%$. На рис. 3 приведены спектры оптического поглощения в диапазоне $0.9\text{--}1.2\text{ мкм}$, измеренные при 300 К , для сверхрешетки InAs/GaAs до и после отжигов. Видно, что коэффициент поглощения в неотожженном образце на длине волны 1 мкм составляет $1.2 \cdot 10^4\text{ см}^{-1}$, что согласно калибровке Мартина [14] соответствует концентрации антиструктурных дефектов мышьяка $0.9 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ и концентрации избыточного мышьяка $0.8\text{ ат}\%$. Последняя величина удовлетворительно согласуется с данными по релаксации параметра решетки структуры при отжиге [13], из которых следует, что избыток мышьяка составляет $0.7\text{ ат}\%$.

В процессе отжига концентрация антиструктурных дефектов существенно уменьшается (рис. 3), а избыточный мышьяк образует кластеры. На рис. 4 показано электронно микроскопическое изображение поперечного сечения образца после отжига при 500°C . Видно, что основная часть кластеров аккумулирована в двумерные слои, положение которых совпадает с пространственным

положением δ -слоев InAs. Реальная толщина двумерных слоев кластеров составляет $5\text{--}6\text{ нм}$. Следует отметить, что заметная часть кластеров расположена между двумерными слоями и образует неупорядоченную систему. Важно, что средний размер кластеров в двумерных слоях ($\sim 3\text{ нм}$) больше, чем средний размер кластеров между слоями ($\sim 2.5\text{ нм}$). Эта разница должна приводить к тому, что в процессе коалесценции (Ostwald ripening) при увеличении длительности или температуры отжига

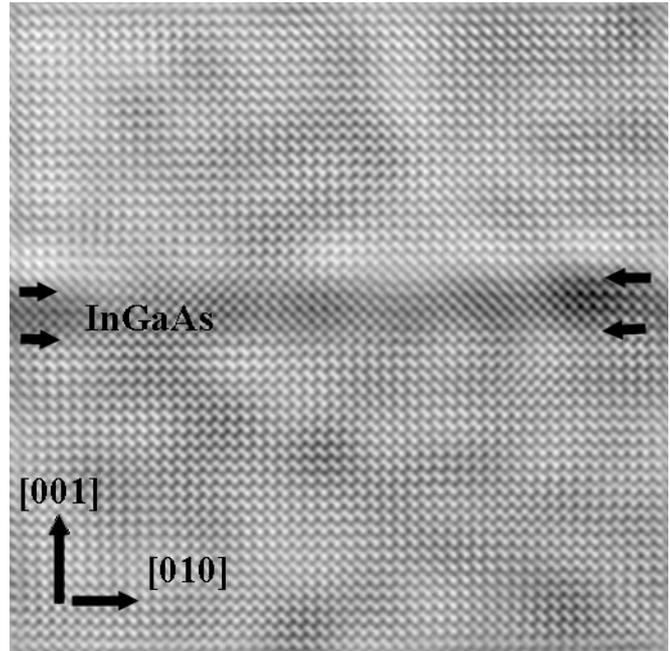


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения δ -слоя InAs в матрице GaAs, выращенной при низкой температуре. Номинальное содержание индия в слое составляет 1 монослой. Образец не отжигался.

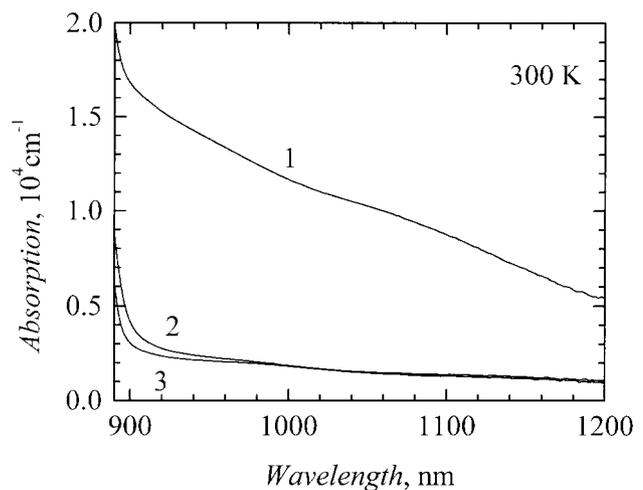


Рис. 3. Спектры оптического поглощения сверхрешетки InAs/GaAs, выращенной при низкой температуре, до отжига (1) и после отжига при 500°C (2) и 600°C (3) в течение 15 мин.

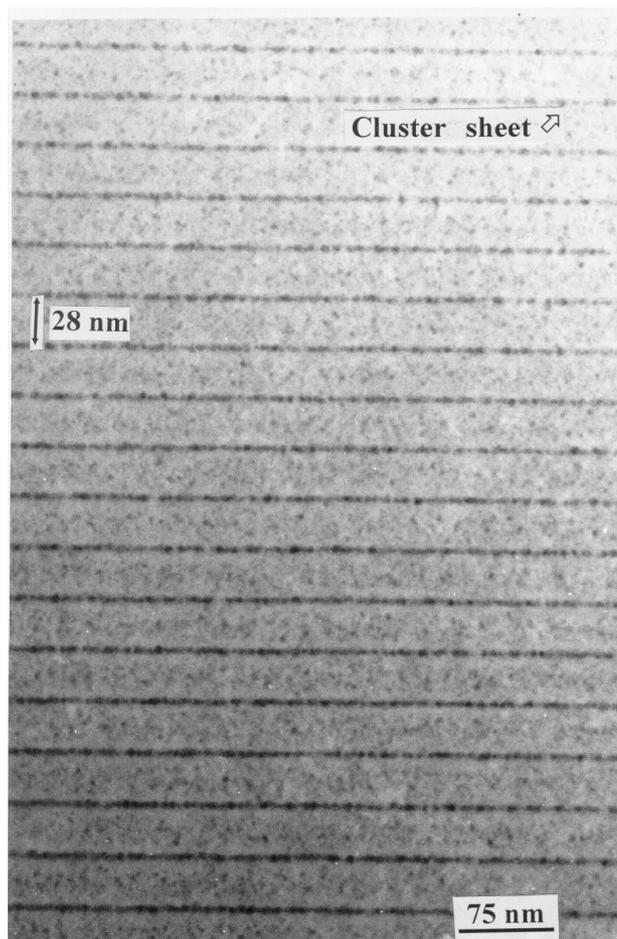


Рис. 4. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения сверхрешетки InAs/GaAs, выращенной при низкой температуре и отожженной при 500°C. Положение двумерных слоев кластеров соответствует положению δ -слоев InAs.

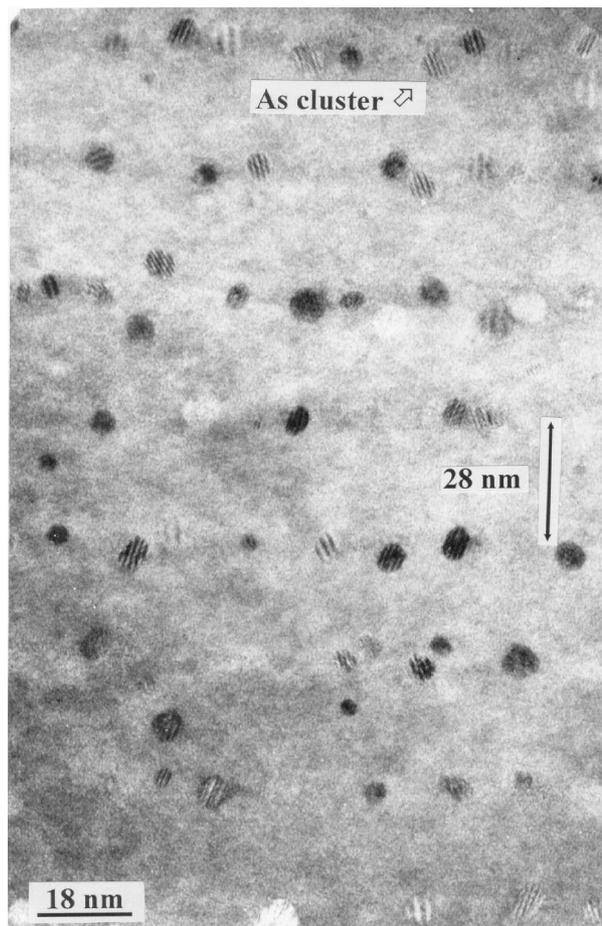


Рис. 5. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения сверхрешетки InAs/GaAs, выращенной при низкой температуре и отожженной при 600°C. Положение двумерных слоев кластеров соответствует положению δ -слоев InAs.

кластеры, расположенные между двумерными слоями, будут преимущественно растворяться [8,15,16].

На рис. 5 представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения структуры, отожженной при 600°C. Видно, что средний размер кластеров увеличился до ~ 6 нм, а на электронно-микроскопических изображениях кластеров наблюдается характерный муар, отражающий отличие их атомной структуры от структуры матрицы GaAs [17,18]. Концентрация кластеров после отжига при 600°C значительно ниже, чем после отжига при 500°C, и составляет $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ в каждом двумерном слое. При этом кластеры As, располагавшиеся между двумерными слоями, в основном растворились в результате коалесценции, а двумерные слои содержат более 90% всех кластеров. Оставшиеся отдельные крупные кластеры достигли размера кластеров в двумерных слоях. Это является следствием различия кинетики коалесценции в двумерной и трехмерной системах [15]. В соответствии с теорией Лифшица–Слезова [16] и результатами экспериментальных исследований [15] такие

крупные кластеры между двумерными слоями нельзя устранить путем дальнейшего увеличения температуры или длительности отжига.

Как было показано в работе [15], реальная толщина двумерных слоев кластеров мышьяка близка к удвоенному среднему размеру кластеров. Увеличение толщины слоев в процессе коалесценции связано как с неравномерным ростом кластеров в различных направлениях, зависящим от локального окружения каждого кластера, так и с диффузионным размытием δ -слоев InAs, значительно усиленным из-за большой концентрации собственных точечных дефектов [12]. После отжига при 600°C толщина двумерных слоев кластеров составляет ~ 12 нм. Дальнейшее увеличение температуры или длительности отжига должно приводить к дальнейшему возрастанию толщины слоев кластеров. В результате, когда толщина слоев кластеров достигает размера периода сверхрешетки (28 нм), должен произойти переход от упорядоченной системы двумерных слоев кластеров к неупорядоченной системе кластеров, описываемой теорией Лифшица–

Слезова [16]. Такой переход для кластеров мышьяка в GaAs наблюдался ранее в работе [15].

Таким образом, методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре нами выращена сверхрешетка InAs/GaAs, содержащая 30 периодов толщиной 28 нм каждый. Сверхрешетка содержала 0.8 ат% избыточного мышьяка. Отжиг такой сверхрешетки привел к образованию периодической структуры двумерных слоев наноразмерных кластеров мышьяка. В результате отжига при 500°C в течение 15 мин толщина двумерных слоев кластеров оказывается много меньше периода сверхрешетки, однако некоторая часть кластеров располагается между двумерными слоями. Такие кластеры в основном растворяются при повышении температуры отжига до 600°C. В результате в двумерных слоях концентрируется более 90% всех кластеров. Однако при этом толщина двумерных слоев кластеров увеличивается до ~ 12 нм.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки России (программа "Фуллерены и атомные кластеры" и "Физика твердотельных наноструктур"), Российского фонда фундаментальных исследований, а также DFG.

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] M.R. Melloch, K. Mahalingam, N. Otsuka, J.M. Woodall, A.C. Warren. *J. Cryst. Growth*, **111**, 39 (1991).
- [4] Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голошапов, 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. *ФТП*, **35**, 2609 (1993).
- [5] J.K. Luo, H. Thomas, D.V. Morgan, D. Westwood, R.H. Williams. *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 2199 (1994).
- [6] T.M. Cheng, C.V. Chang, A. Chin, M.F. Huang, J.H. Huang. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2517 (1994).
- [7] Н.А. Берт, В.В. Чалдышев, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин. *ФТП*, **29**, 2232 (1995).
- [8] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, N.N. Faleev, A.E. Kunitsyn, D.I. Lubyshev, V.V. Preobrazhenskii, B.R. Semyagin, V.V. Tret'yakov. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 51 (1997).
- [9] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 279 (1995).
- [10] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, A.E. Kunitsyn, Yu.G. Musihin, N.N. Faleev, V.V. Tret'yakov, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3146 (1997).
- [11] В.В. Чалдышев, А.Е. Куницын, В.В. Преображенский, М.А. Путьято, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, Н.Н. Фалеев. *ФТП*, **32**, 778 (1998).
- [12] Н.А. Берт, Ю.Г. Мусихин, В.В. Преображенский, М.А. Путьято, Б.Р. Семягин, А.А. Суворова, В.В. Чалдышев, Н.Н. Фалеев, P. Werner. *ФТП*, **32**, 769 (1998).
- [13] Н.Н. Фалеев, В.В. Чалдышев, А.Е. Куницын, В.В. Преображенский, М.А. Путьято, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков. *ФТП*, **32**, 24 (1998).
- [14] M. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 747 (1981).
- [15] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. *Mater. Sci. Eng. A*, **238**, 148 (1997).
- [16] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ*, **35**, 479 (1958).
- [17] Z. Liliental-Weber, A. Claverie, J. Washburn, F. Smith, R. Calawa. *Appl. Phys. A*, **53**, 141 (1991).
- [18] Н.А. Берт, В.В. Чалдышев. *ФТП*, **30**, 1889 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Arsenic cluster superlattice in gallium arsenide grown by molecular-beam epitaxy at low temperature

V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, A.E. Kunitsyn, Yu.G. Musikhin, V.V. Preobrazhenskii*, M.A. Putyato*, B.R. Semyagin*, V.V. Tret'yakov, P. Werner†

A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

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

† Max-Planck-Institute of Microstructure Physics, D-06120 Halle, Germany

Abstract Using molecular-beam epitaxy at 200°C, an InAs/GaAs superlattice was grown, which contained 30 InAs delta-layers with nominal thickness of 1 monolayer separated by 30 nm thick GaAs layers. The concentration of excess arsenic in this superlattice was found to be as high as $0.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. An anneal of the samples at 500 or 600°C for 15 minutes caused precipitation of excess arsenic mainly at the InAs delta-layers. As a result, a superlattice of two-dimensional sheets of nanoscale As clusters was obtained, which coincided with the superlattice of the InAs delta-layers in the GaAs matrix.