

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Центр физики наногетероструктур
Лаборатория диагностики материалов и структур твердотельной электроники

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Преципитация в нестехиометрическом LT-(Al)GaAsSb: диффузия и кристаллография

Снигирев Леонид Алексеевич

Направление подготовки: 03.06.01 – Физика и астрономия

Научная специальность: 1.3.11 (01.04.10) Физика полупроводников

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. Наук,
Берт. Н.А.

Санкт-Петербург

2025

Оглавление

Оглавление.....	2
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	3
Актуальность темы исследования.....	3
Цель исследовательской работы.....	4
Задачи.....	4
Основные научные результаты.....	5
Научная новизна.....	5
Практическая значимость	6
Защищаемые положения, выносимые на защиту	6
Апробация работы.....	7
Методика эксперимента.....	8
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.....	10
Глава 1. Влияние Sb на преципитацию при пост ростовом отжиге	10
Глава 2. Влияние промежуточного нагрева на формирование преципитатов...13	
Глава 3. Особенности микроструктуры преципитатов сурьмы в образцах LT-GaAsSb	22
Заключение	31
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	32

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

При выращивании методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) арсенида галлия при низкой (до 300 °С) температуре подложки, данная структура оказывается пресыщена мышьяком, который содержится в ней по большей мере в виде антиструктурных дефектов (As_{Ga}) [1–3]. При отжиге таких объектов при температуре 400 °С избыточный мышьяк выпадает в осадок в виде наноразмерных кристаллов (преципитатов) вследствие диффузионного распада пересыщенного твёрдого раствора [4,5]. В результате чего такая структура имеет высокое удельное сопротивление ($\sim 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), а также время жизни менее пикосекунды, что находит свое применения в различных полупроводниковых устройствах [6–8].

Образующиеся полуметаллические частицы в полупроводниковой матрице также интересны с точки зрения плазмонного резонанса, однако сам он достоверно наблюдается только в образцах с преципитатами, содержащими высокую долю сурьмы [9,10], которые можно получить, добавив в твердый раствор несколько процентов сурьмы. В отличие от преципитатов As, которые к настоящему моменту исследованы подробно, особенности технологии получения преципитатов AsSb не изучены достаточно. Так, например, внутренняя структура преципитатов мышьяка подробно описана в работе [11], где было отмечено, что их форма близка к сферической, а кристаллическая структура является ромбоэдрической решеткой с пространственной группой $R\bar{3}m$. Также было установлены ориентационные соотношения (ОС) относительно матрицы в гексагональной установке:

$$(0003)_p \parallel \{\bar{1}1\bar{1}\}_m \text{ и } <\bar{1}2\bar{1}0>_p \parallel <1\bar{1}0>_m, \quad (1)$$

где индекс p определяет плоскости и направления преципитата, а m – матрицы. Аналогичные ОС были найдены в образцах с преципитатами AsSb [12,13], однако в этих же работах приводятся примеры редких объектов, внутреннюю структуру

которых определить не удалось. Так как изменение фазы может влиять на оптические свойства преципитата, а значит и на параметры плазмонного резонанса, важно понимать, в каких случаях и какие именно изменения с кристаллической структурой происходят в преципитатах AsSb.

Кроме того, известно, что даже малая доля сурьмы влияет на развитие преципитатов во время отжига. Так, например, при близких условиях роста и отжига средний размер преципитата AsSb будет больше, чем преципитата As. Это может определяться, как большим параметром решетки сурьмы, так и диффузионными процессами. Однако на данный момент работ, в которых проводился сравнительный анализ в контролируемых условиях роста недостаточно.

Цель исследовательской работы

Выяснение закономерностей преципитации в нестехиометрических разбавленных твердых растворах $\text{GaAs}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$, полученных молекулярно-пучковой эпитаксией при низкой температуре, при пост-ростовом отжиге.

Задачи

1. Изучить влияние сурьмы в твердом растворе на развитие ансамбля преципитатов в зависимости от температуры отжига путем сравнения их характеристик в образцах, полученных аналогичным способом в контролируемых условиях роста
2. Определить энергию активации диффузии в LT GaAsSb по измеренным средним размерам преципитатов
3. Оценить долю сурьмы в преципитатах AsSb с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии
4. Изучить внутреннюю структуру преципитатов AsSb с неклассической внутренней структурой. Определить их фазу и ОС, а также природу их возникновения

Основные научные результаты

1. Показано, что при тех же условиях отжига размер precipитатов AsSb оказывается существенно больше размера precipитатов As, чем это следует из увеличенного атомного объема Sb
2. Получена зависимость параметров ансамбля precipитатов As и AsSb от температуры отжига
3. Определена энергия активации диффузии в LT GaAsSb – 0.7 эВ
4. Подтверждено, что precipитаты в LT-GaAsSb содержат высокую долю сурьмы – около 80%
5. Обнаружено, что кратковременный нагрев до 250 °C приводит к формированию более крупных precipитатов As в LT-GaAs и AsSb в LT-GaAsSb при последующем отжиге вследствие беспорогового образования зародышей ($r^* \approx 1.5 \text{ \AA}$) и инкубационного периода
6. Найдены новые ОС, которые принимают precipитаты AsSb до 10 нанометров:
 $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$
7. Получены свидетельства наличия кубической фазы в precipитатах AsSb с ОС:
 $\{\bar{1}00\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle 0\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$ в области образца со средним размером precipитатов равным 4.9 нанометров.

Научная новизна

В рамках данной работы были обнаружены новые ОС нетипичные для подобного рода структур. Также было показано, что в precipитатах вследствие их роста происходят значительные преобразования кристаллической решетки, которые меняют его ОС с матрицей. Помимо этого были обнаружены свидетельства наличия кубической фазы.

Также было показано, что диффузионные процессы в образцах с содержанием сурьмы значительно усилены ввиду дополнительных диффузионных механизмов,

возникающих с повелением сурьмы, была определена энергия активации. Получена зависимость среднего размера преципитата AsSb и их концентрации от температуры отжига. Также было показано, что промежуточный нагрев от, как минимум, 250 °C влияет на преципитацию вследствие постростового отжига ввиду активации диффузии за счёт большого количества вакансий галлия (V_{Ga}).

Практическая значимость

Полученные зависимости характеристик ансамбля преципитатов в зависимости от температуры отжига позволяют точнее контролировать технологию создания частиц определенного размера. Также было продемонстрировано влияние промежуточного нагрева на преципитацию, что позволяет не только точнее контролировать преципитацию, но и дает еще один инструмент, с помощью которого в рамках одного техпроцесса можно выращивать слои с разными характеристиками ансамбля частиц. Было показано, что если средний размер ансамбля частиц больше 7.1 нанометров то, несмотря на наличие нестандартных ОС они не будут влиять на плазмонный резонанс, так как фаза таких частиц является ромбоэдрической.

Защищаемые положения, выносимые на защиту

1. Энергия активация диффузии при образовании преципитатов в LT GaAsSb ниже, чем в LT GaAs и равна 0.7 эВ.
2. Низкотемпературный нагрев, как минимум, при 250 °C влияет на формирование преципитатов при последующем отжиге за счёт усиленной нестационарной диффузии
3. Преципитаты AsSb меньше 10 нанометров принимают необычные ОС с матрицей $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m < \bar{2}20\bar{1} >_p \parallel < 1\bar{1}0 >_m$

4. С ростом размера происходит изменение ОС преципитата AsSb с матрицей GaAs на известные $(0003)_p \parallel \{111\}_m$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$

Апробация работы

Материалы данной работы опубликованы в научных статьях:

1. Снигирев, ЛА; Мясоедов, АВ; Берт, НА; Преображенский, ВВ; Путятю, МА; Семягин, БР; Чалдышев, ВВ. Особенности микроструктуры наноразмерных преципитатов AsSb в LT-GaAsSb. ФТТ, т.65, 12, 2023, с. 2309 – 2316 <https://doi.org/10.61011/FTT.2023.12.56859.263>
2. Снигирев, ЛА; Берт, НА; Преображенский, ВВ; Путятю, МА; Семягин, БР; Чалдышев, ВВ. Влияние промежуточного низкотемпературного нагрева на преципитацию в нестехиометрическом GaAs. ФТП, т.57, 6, 2023, с. 507 – 512 <https://doi.org/10.21883/FTP.2023.06.56482.5487>
3. Снигирев, ЛА; Ушанов, ВИ; Иванов, АА; Берт, НА; Кириленко, ДА; Яговкина, МА; Преображенский, ВВ; Путятю, МА; Семягин, БР; Касаткин, ИА; Чалдышев, ВВ. Структура и оптические свойства композитного метаматериала AsSb-Al_{0.6}Ga_{0.4}As_{0.97}Sb_{0.03}. ФТП, т.57, 1, 2023, с. 71 – 76 <https://doi.org/10.21883/FTP.2023.01.54933.4545>
4. Bert, N; Ushanov, V; Snigirev, L; Kirilenko, D; Ulin, V; Yagovkina, M; Preobrazhenskii, V; Putyato, M; Semyagin, B; Kasatkin, I; Chaldyshev, V. Metal-Semiconductor AsSb-Al_{0.6}Ga_{0.4}As_{0.97}Sb_{0.03} Metamaterial. Materials, v.15, 21, 2022, ArtNo: #7597 <http://dx.doi.org/10.3390/ma15217597>

Результаты представлены на конференциях:

1. Международная конференция PhysicA.Spb/2020, 19-23 октября, Стендовый доклад

2. Вторая объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике». Черноголовка 13–16 ноября 2023 года, Устный доклад

3. 18-ый международный симпозиум «Нанопизика и наноплектроника», Нижний Новгород, 11-15 марта, Устный доклад

Методика эксперимента

Слои низкотемпературного арсенида галлия LT-GaAs и LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03} были выращены на подложке GaAs с ориентацией поверхности (001)±0.5° методом МПЭ, на которой предварительно при температуре 580 °С был выращен буферный 200 нанометровый слой. После завершения роста буферного слоя производилось осаждение слоев LT-GaAs и LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03} при температуре 150 °С. Так как рост при низкой температуре подвержен срыву [14], который не позволяет вырастить относительно толстый (1 мкм) слой, образцы подвергались промежуточному нагреву: ростовая поверхность контролировалась посредством регистрации картины дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на отражение. При появлении сигналов, связанных с огрублением растущей поверхности, процесс останавливался путём перекрытия потока Ga, а температура подложки поднималась до 250 °С. В таких условиях образец находился 1-2 минуты до тех пор, пока сигнал на картине ДБЭ не нормализовывался. После чего температура подложки опускалась до 150 °С, и рост возобновлялся. Для получения слоя толщиной 1 мкм промежуточный нагрев потребовался единожды для LT-GaAs и дважды для LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}. По завершении роста слоев на их поверхность наносились пленка AlAs и GaAs толщиной 5 nm, которые выполняли функцию диффузионного барьера и защиты от окисления, соответственно. В дальнейшем полученные образцы делились на несколько частей, и отжигались в ростовой камере установки МПЭ под давлением паров As₄ в течении 15 минут при температурах 400, 500, и 600 °С. Также образцы отжигались при 800 °С путем быстрого термического отжига. Для этого две части,

сложенные «лицом к лицу», нагревались в атмосфере азота в установке STE RTA100 (ЗАО «НТО», Россия).

Полученные образцы исследовались методом ПЭМ на микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ и микроскопе Phillips EM420 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Подготовка образцов производилась классическим методом шлифовки-полировки с последующим финишным ионным распылением. Образцы готовились в планарном (001) и поперечном (110) сечениях. Фурье-анализ изображений, полученных в режиме высокого разрешения (ВРЭМ), выполнялся с использованием программного пакета DigitalMicrograph (Gatan, Inc. США).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Влияние Sb на преципитацию при пост ростовом отжиге

На Рисунок 1 и Рисунок 2 представлены графики зависимости концентрации и среднего размера преципитатов соответствующих образцах от температуры отжига. Видно, что средний размер преципитатов с содержанием сурьмы значительно больше, а концентрация меньше по сравнению с аналогичными характеристиками преципитатов мышьяка. То, что средний размер преципитатов с содержанием сурьмы будет больше ожидается из-за того, что параметр решетки ромбоэдрической сурьмы выше, чем параметр решетки ромбоэдрического мышьяка. Однако, судя по графикам, средний размер может отличаться вплоть до двух раз, что нельзя объяснить большими межплоскостными расстояниями в кристаллической решетке.

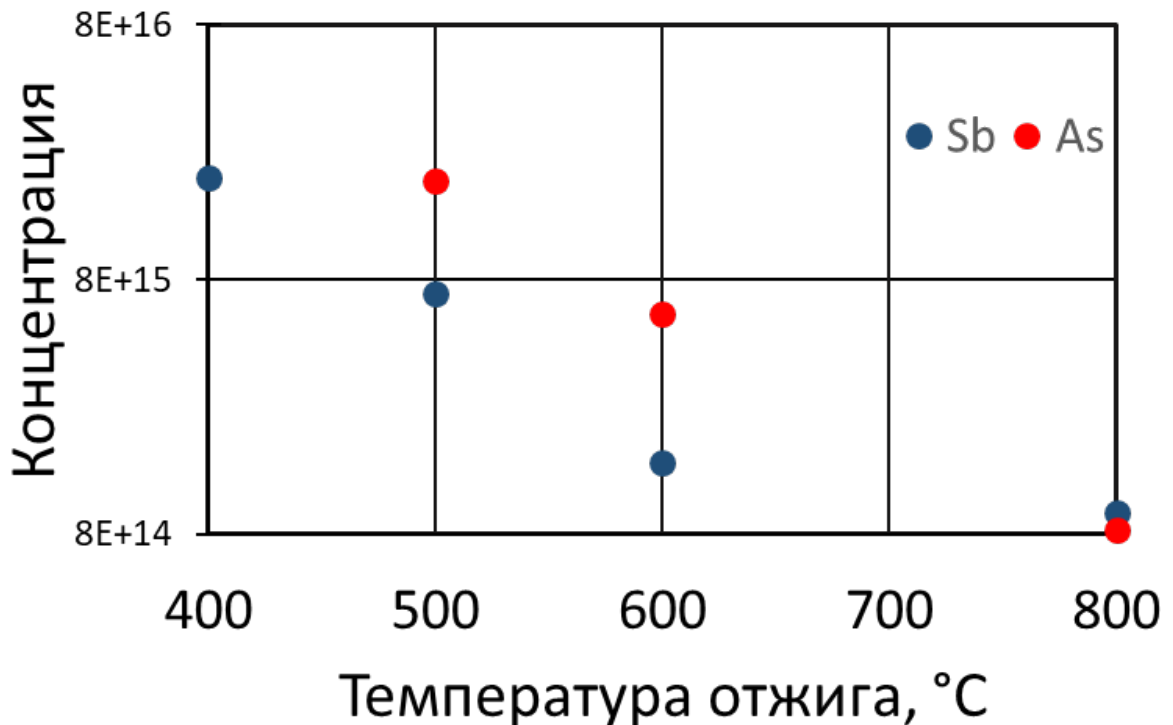


Рисунок 1. График зависимости концентрации преципитатов в образцах LT GaAs (красный) и LT GaAsSb (синий) в зависимости от температуры отжига

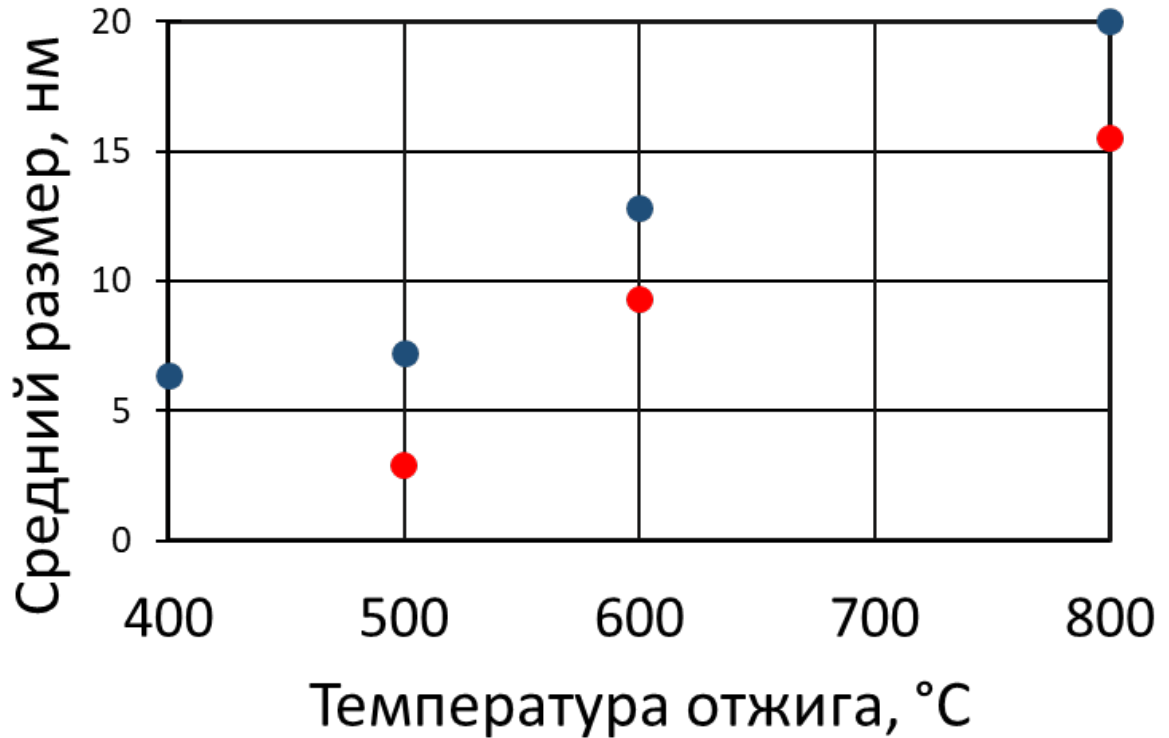


Рисунок 2. График зависимости среднего размера преципитатов в образцах LT GaAs (красный) и LT GaAsSb (синий) в зависимости от температуры отжига

Так как в основе преципитации лежит диффузия, можно сделать вывод, что она более активна в образцах с сурьмой. Исходя из теории Лифшица - Слёзова размер частицы описывается уравнением типа Аррениуса:

$$r^3 - r_0^3 = K \frac{D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT_{ann}}\right)}{T_{ann}} t,$$

где E_{act} – энергия активации, T_{ann} – температура отжига, D_0 – коэффициент диффузии, r и r_0 – конечный и начальный радиус частицы.

Исходя из полученных данных возможно определить энергию активации – 0.7 эВ. Полученная цифра меньше, чем в чистом низкотемпературном арсениде галлия [15], где она равна 0.9 эВ.

Согласно полученным данным рентгено-дисперсионного микроанализа (), несмотря на малую долю сурьмы в твердом растворе, содержание ее в преципитатах значительно выше. Как будет показано дальше, методом ПЭМ возможно оценить долю содержания сурьмы в преципитатах. Она будет равна 0.8.

Как было сказано ранее, избыточный мышьяк содержится в LT GaAs в виде антиструктурных дефектов и, в меньшей степени, в виде междоузельных дефектов. Известно, что энтальпия образования бинарного соединения GaSb ниже, чем GaAs [16]. Это говорит о том, что системе выгоднее, если пятую подрешетку будет занимать сурьма. При этом вероятность, что сурьма станет антиструктурным дефектом вместо мышьяка мала. Как показано на схеме, представленной на Рисунок 3, таким образом мышьяк из междоузлий и на месте третьей подрешетки будет замещать сурьму, выбивая ее в междоузлие, при этом генерируя вакансии в третьей подрешетке и междоузельные атомы сурьмы. Оба этих объекта являются носителями диффузии: вакансионной и междоузельной, соответственно. Данный механизм объясняет и пониженную энергию активации, а значит и повышенную диффузию в образцах с сурьмой, и высокое содержание сурьмы в преципитатах AsSb.

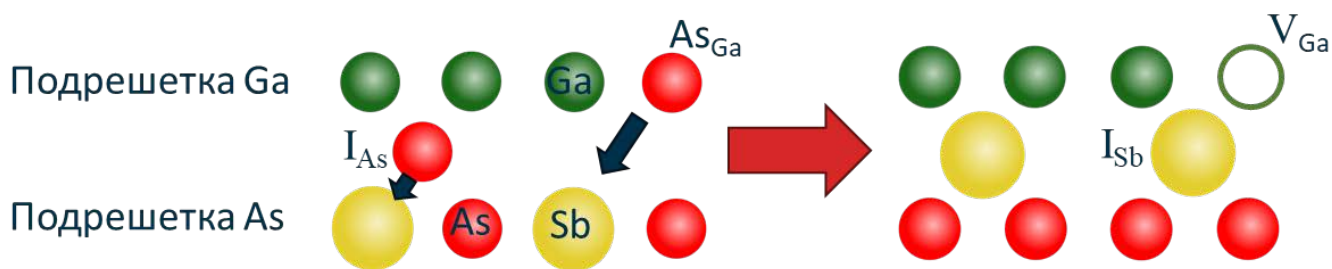


Рисунок 3. Схема механизмов замещения сурьмы избыточным мышьяком в LT GaAsSb

Глава 2. Влияние промежуточного нагрева на формирование преципитатов

На Рисунок 4 представлено изображение поперечного сечения (110) образца LT GaAs, отожженного при температуре 400 °C. Темная контрастная линия, отстоящая от границы с буферным слоем на расстоянии 650 нм, соответствует промежуточной остановке во время роста, в результате которой на соответствующая данному этапу роста поверхность была декорирована частицами остаточной атмосферы. Данная линия делит образец на две области: нижняя – подвергавшаяся промежуточному нагреву, и верхняя – не подвергавшаяся нагреву во время роста. Увеличенное изображение обеих областей, разделенных линией, соответствующей прерыванию роста, представлено на Рисунок 5. Пост-ростовой отжиг при 400 °C привел к образованию преципитатов в обеих областях, которые представлены на изображениях в виде мелких темных точек. Визуально средний размер преципитатов в области, подвергавшейся промежуточному нагреву, отличается от неподверженной нагреву во время роста. Проведение статистического анализа геометрических размеров частиц затруднено из-за их малого размера. Оцененные средние значения преципитатов соответствуют 1-2 нанометрам для верхнего слоя и 1.5-3 нанометрам для нижнего.

Аналогичный эффект проявляется в образце LT- GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, ПЭМ-изображение которого в поперечном сечении представлено на Рисунок 6. Благодаря наличию матрицы сурьмы, преципитаты образуются в виде твердого раствора AsSb, при этом доля сурьмы значительно выше относительно её доли в начальном растворе.

Так как для данного образца потребовалось двукратное прерывание роста, с последующим нагревом, можно видеть в образце две соответствующие темные линии, которые делят образец на три области. Как видно по изображению, присутствие сурьмы значительно увеличивает средний размер преципитатов по сравнению с аналогичными чисто мышьяковыми частицами в образце LT- GaAs.

Кроме того, частицы в верхней области, которая не подвергалась промежуточному нагреву, имеют меньший размер по сравнению с нижележащими средней, испытывающей однократный нагрев и нижней, испытавшей двукратный промежуточный нагрев.

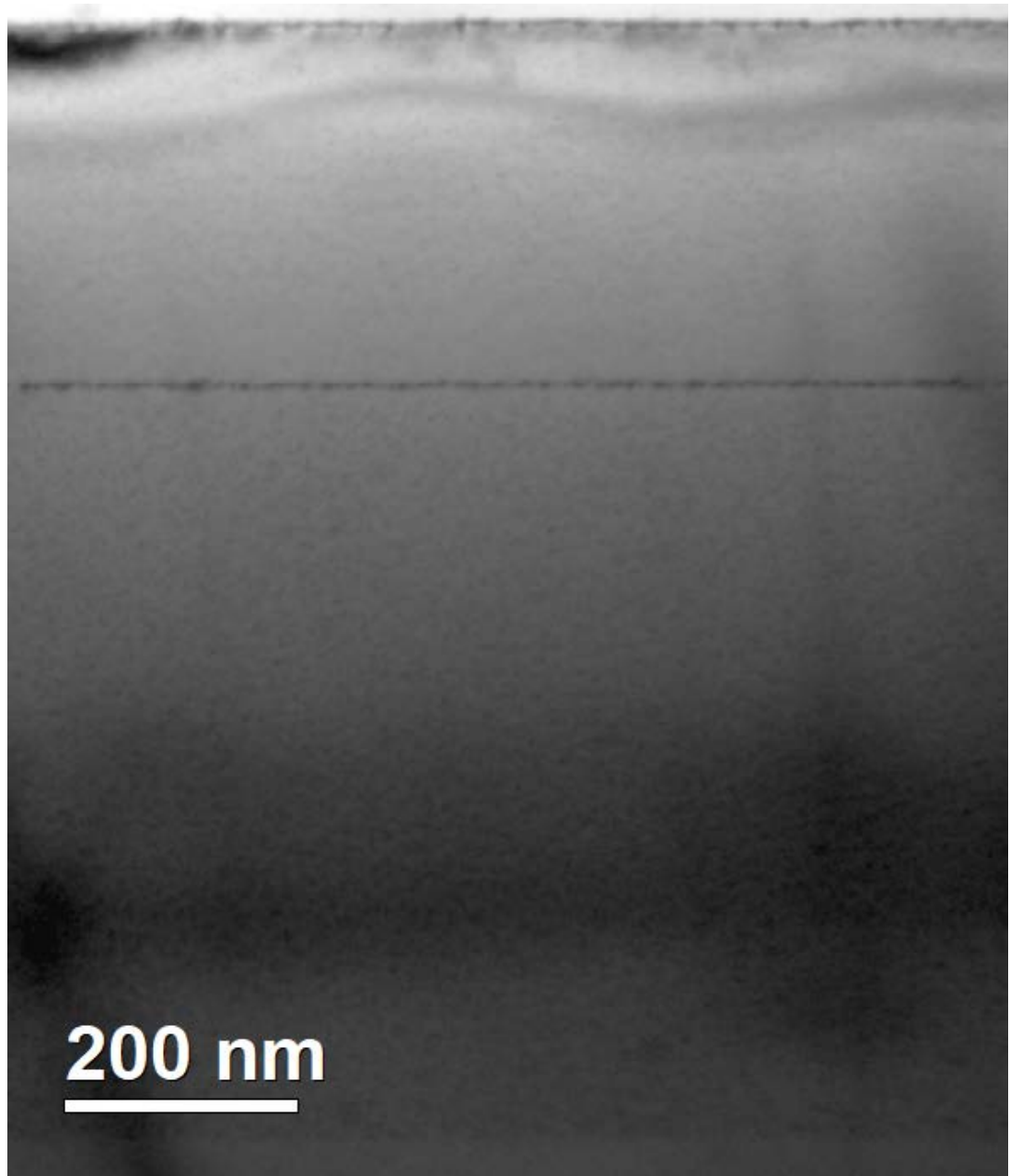


Рисунок 4 - Светлопольное изображение в двухлучевых условиях ($g=002$) образца LT GaAs в поперечном сечении (110) после отжига при 400 °C

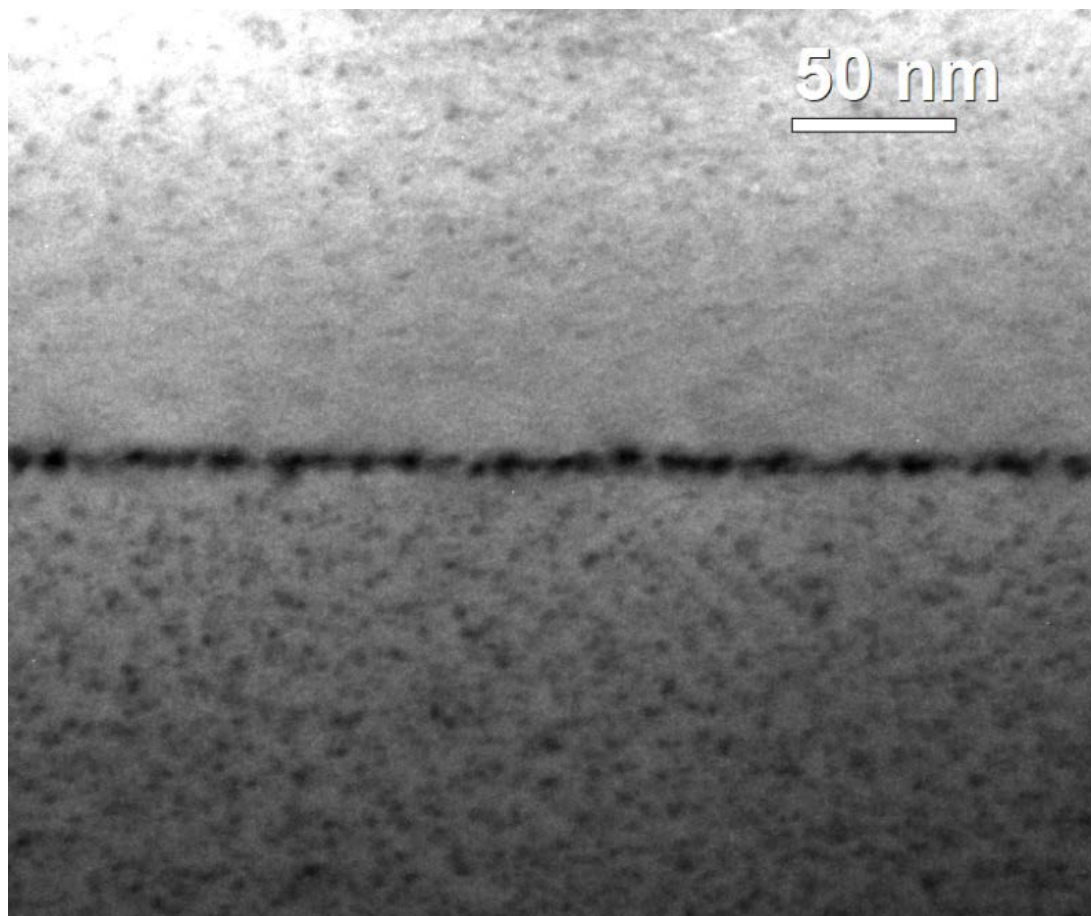


Рисунок 5 - Увеличенное светлопольное изображение в двухлучевых условиях ($g=002$) участка образца LT-GaAs возле границы, отделяющей области с и без промежуточного нагрева, после пост-ростового отжига при 400 °C

На Рисунок 7 представлены детальные ПЭМ-изображения всех трех областей. На изображениях двух нижних слоев рядом с некоторыми преципитатами видны мелкие дислокационные петли, которые свидетельствуют о релаксации упругих напряжений в частице. Достаточный размер частиц в данном образце позволил провести статистический анализ характеристик ансамбля преципитатов по данным изображениям. Для определения концентрации частиц измерялась толщина ламели в каждой области методом дифракции электронов в сходящемся пучке. Результаты представлены в Таблица 1.

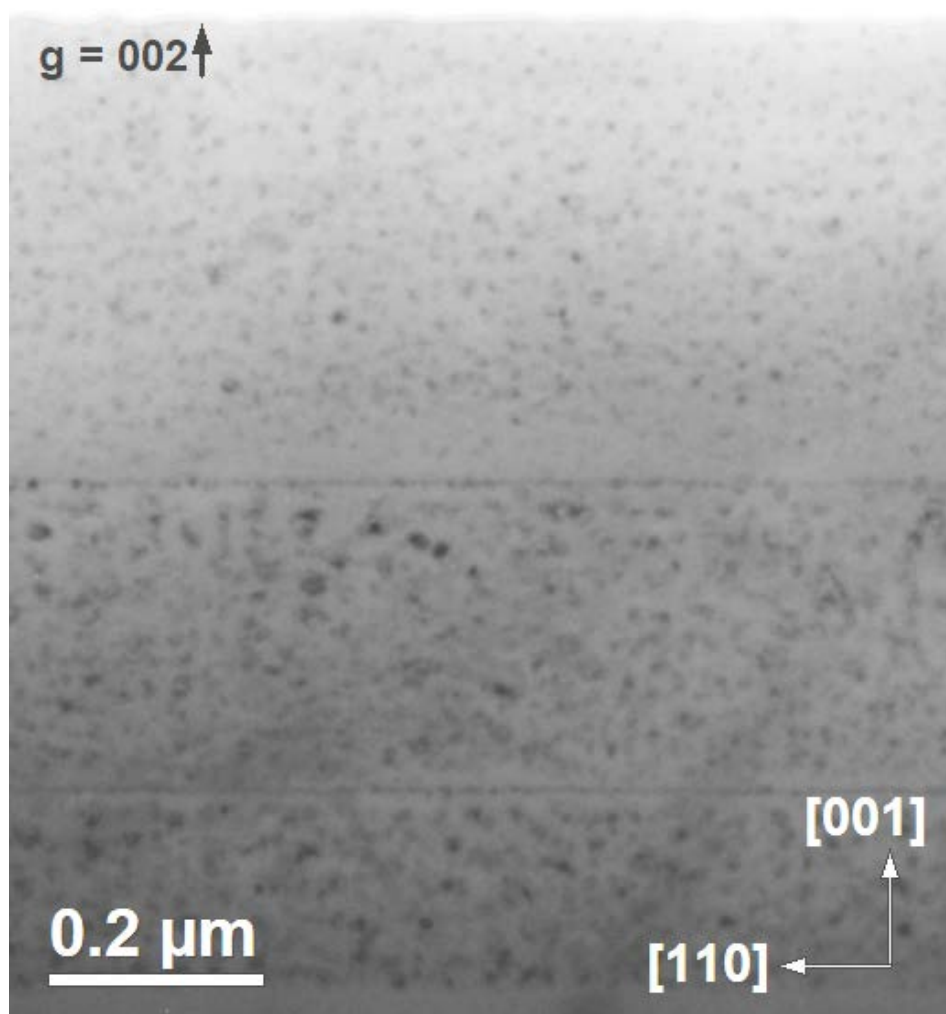


Рисунок 6 - Светлопольное изображение в двухлучевых условиях ($g=002$) образца LT- $\text{GaAs}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ в поперечном сечении (110) после отжига при 400 °C

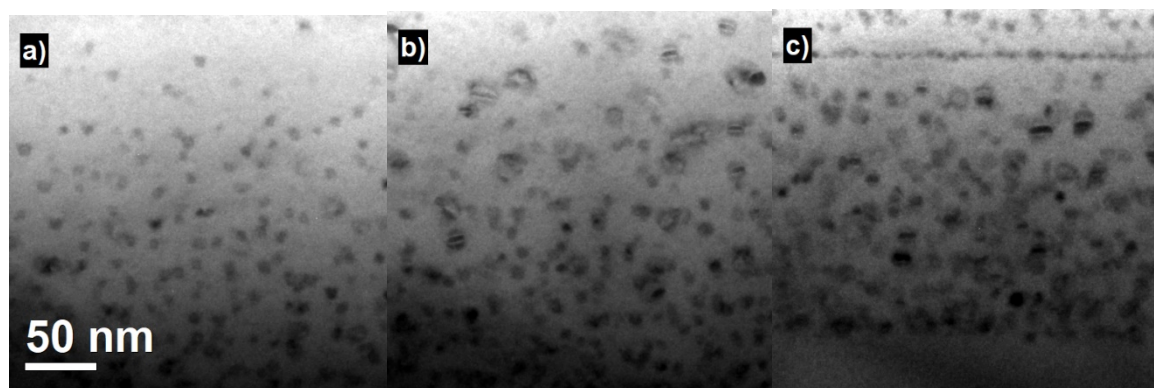


Рисунок 7 - Увеличенные светлопольные изображения в двухлучевых условиях ($g=002$) (а) верхней, средней (б) и нижней (с) областей слоя LT- $\text{GaAs}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ после пост-ростового отжига при 400 °C

Таблица 1 - Параметры ансамбля частиц второй фазы в LT- GaAs_{0.97}Sb_{0.03} после пост-ростового отжига при 400 °С

Область	Средний размер частицы D_p , нм	Средний объем частицы V_p , нм ³	Концентрация частиц N_p , 10 ¹⁶ см ⁻³
Верхняя	4.9	82	2.8
Средняя	7	337	1.4
Нижняя	7.5	312	1.3

Размеры частиц в неотожжённом слое значительно меньше, чем в отожжённых слоях, при этом концентрация в верхнем слое выше примерно в два раза. Эти и приведенные ранее результаты свидетельствуют о том, что процесс преципитации в верхнем слое запаздывает относительно двух других в образце, отожжённом при 400 °С. При этом, судя по приведенным данным, небольшое отставание можно наблюдать и в среднем слое, относительно нижнего, но оно относительно невелико, что может говорить о том, что второй нагрев отжиг меньше влияет на процессы формирования преципитатов при постростовом отжиге.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что промежуточный отжиг стимулировал преципитацию в нижних слоях при последующем постростовом отжиге. Это могло произойти в случае, если каким-то образом при такой низкой температуре активировалась диффузия. Антиструктурные дефекты As_{Ga} содержатся в GaAs в катионной подрешётке. Диффузия в данной подрешетке осуществляется по вакансионным механизмам. И ее скорость зависит от концентрации вакансий галлия, которая, в свою очередь, значительно возрастает с понижением температуры роста и для 200°С превышает 10¹⁸ см⁻³, что значительно усиливает диффузию в таком материале. Описываемые выше образцы выращивались при температуре 150°С, поэтому можно предположить, что концентрация вакансий в такой структуре еще выше. Коэффициент диффузии выражается следующим образом:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_f + E_m}{kT} \right), \quad (1)$$

где, E_f – энтальпия формирования вакансии галлия (V_{Ga}), а E_m – энтальпия миграции. В LT-GaAs концентрация вакансий настолько высока, что энтальпией формирования в показателе экспоненте можно пренебречь. Диффузия в таких структурах будет определяется только энтальпией миграции. Но этот эффект не будет являться стационарным, так как неравновесные вакансии со временем аннигилируют, поэтому наиболее выраженным этот эффект будет только в начальный момент формирования преципитатов. Учитывая, что $E_f \approx 3.2$ эВ [17], а $E_m \approx 1.5$ эВ [18–20], пренебрежение энтальпией формирования значительно усилит диффузию, что, очевидно, внесет свой вклад в формирование преципитатов даже несмотря на нестационарность процесса. Таким образом можно заключить, что даже при кратковременном нагреве до 250 °C активируется миграция As_{Ga} .

Согласно теории Лифшица – Слёзова для того, чтоб сформировавшийся зародыш оказался устойчивым и мог развиваться дальше, его радиус должен быть больше критического, который описывается выражением (1). Процесс формирования преципитата может сопровождаться появлением напряжений в системе, поэтому на формирование устойчивого преципитата также влияет и то, какую упругую энергию вносит сформированный преципитат в систему. С учетом этого выражение видоизменяется следующим образом:

$$r^* = \frac{2\sigma v_a}{kT \ln S - E_{el}}, \quad (2)$$

где σ – межфазное натяжение, v_a – атомный объем, S – пересыщение (отношение избыточной концентрации к равновесной). Упругую энергию нановключения в приближении сплошной среды можно оценить как [21]

$$E_{el} = \frac{8\pi(1+\nu)}{3(1-\nu)} G \left(\frac{\Delta v_a}{v} \right)^{2/3} r^3, \quad (3)$$

где G – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, v_a/v – относительное несоответствие атомных объемов в частице и матрице.

Вклад преципитатов As в матрице LT GaAs в упругую энергию системы незначителен ввиду малого различия атомных объемов в матрице ГЦК GaAs и преципитате ромбоэдрического As: $0,0226 \text{ нм}^3$ и $0,0225 \text{ нм}^3$, соответственно. Экспериментально полученное значение межфазного натяжения кристаллического мышьяка равно 260 мДж/м^2 [22]. Так как в основном избыточный мышьяк до отжига содержится в матрице в виде антиструктурных дефектов As_{Ga} , пресыщение S можно получить, как отношение неравновесных As_{Ga} к равновесным. В образце, отожженном при 600°C , весь избыточный мышьяк выпал в преципитаты, что позволяет оценить его количество. Измеренный средний объем частицы в данном образце равен 870 нм^3 . Используя приведенный выше атомный объем в решетке ромбоэдрического мышьяка, получим, что приблизительно 38670 – среднее количество атомов мышьяка в преципитате. Умножая данное значение на измеренную концентрацию преципитатов, равную $5.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, получим количество атомов мышьяка в преципитатах, приходящихся на единицу объема. В начальный момент отжига только половина этих атомов находилась в катионной подрешетке в качестве антиструктурного дефекта. Полученная таким образом концентрация As_{Ga} будет равна приблизительно $1.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Стоит отметить, что приблизительно такое же значение получается и для образца LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, отожженного при 600°C средний объем преципитата в котором равен 1400 нм^3 , а их концентрация равна $4.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Равновесную концентрацию антиструктурных дефектов можно оценить из выражения

$$[\text{As}_{\text{Ga}}] = N_{\text{Ga}} \exp(-E_f/kT), \quad (4)$$

где N_{Ga} – концентрация атомов в катионной подрешетке, а E_f есть энтальпия формирования антиструктурного дефекта. Используя приведенную выше энтальпию формирования As_{Ga} , равную 1.5 эВ, получим концентрацию порядка 10^7 см^{-3} , принимая за T температуру промежуточного нагрева 250 °С. Подставляя все найденные значения в формулу критического радиуса, получим, что критический радиус оказывается меньше 0.15 нанометров. Данная величина меньше межатомного расстояния в ромбоэдрическом мышьяке, т.е. в рамках данной оценки энергетически выгодным является даже кластер из двух атомов мышьяка. Иными словами, процесс зародышеобразования является беспороговым для данной структуры. Аналогичный вывод был сделан исходя из моделирования методом функционала плотности в приближении сильной связи [23]. Таким образом возникший зародыш не диссоциирует и при следующем отжиге продолжит расти.

В структурах с участием сурьмы LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03} в формировании частиц новой фазы участвует Sb, которая диффундирует по межузельному механизму, как обсуждалось в разделе 1.3. Кроме того, на начальных этапах размер зародыша мал, поэтому влияние этого эффекта на критический радиус несущественно. Поэтому и в образцах LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, как и в LT-GaAs, процесс зародышеобразования является беспороговым.

Так как стационарная концентрация зародышей достигается в течении инкубационного периода, в слоях, не подвергавшихся нагреву, во время постростового отжига процесс преципитации начнется с флуктуационного процесса зародышеобразования. В свою очередь в слоях, подверженных промежуточному нагреву, этот процесс, как минимум, частично уже был завершен, в результате чего массовый рост частиц в данных областях опережает процессы, происходящие в неотожжённом слое. Поэтому выпавшие частицы в таких слоях имеют значительно меньший размер при отжиге в 400 °С.

Глава 3. Особенности микроструктуры преципитатов сурьмы в образцах LT-GaAsSb

ПЭМ-изображение поперечного сечения образца LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, отожжённого при температуре 800 °С, представлено на Рисунок 8а. Темные контрастные неупорядоченно распределенные пятна на изображении являются выпавшими в осадок преципитатами AsSb. Также на расстоянии около 200 нм от подложки виден ряд более мелких объектов, соответствующий промежуточному нагреву во время роста. Во время роста данного образца, как обсуждалось в прошлом разделе, производилось две остановки роста, однако при температуре 800 °С ярко выраженной линии, соответствующей второй остановке во время роста, не видно. Для относительно высокой температуры отжига характерно наличие дислокаций и других дефектов, сопряженных с преципитатами. На изображении такие объекты представлены тонкими контрастными линиями.

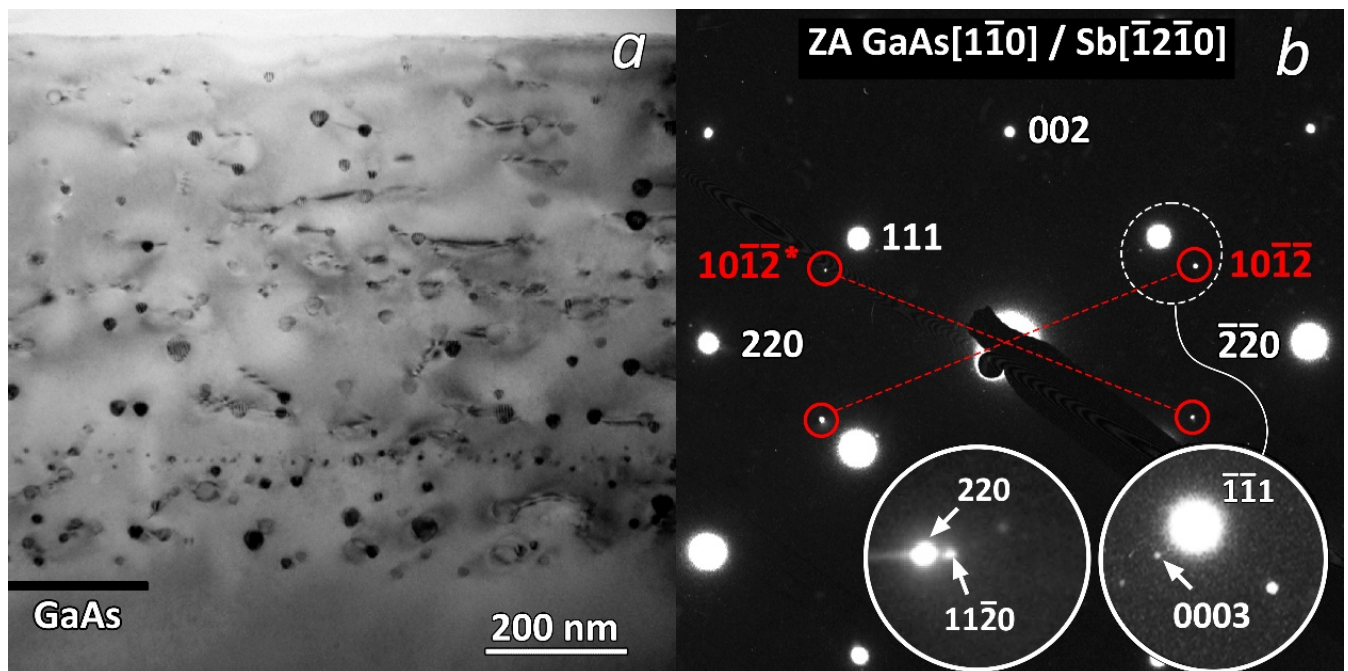


Рисунок 8 - Светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения эпитаксиального слоя LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}/GaAs в оси зоны $[1\bar{1}0]$ (а) и соответствующая картина дифракции электронов (b) после отжига при температуре 800 °С. Красными окружностями отмечены рефлексы второй фазы. Звездочкой обозначена пара

рефлексов от второго варианта расположения частиц из-за симметрии матрицы. Вставки в нижней правой части демонстрируют увеличенные фрагменты дифракционной картины в окрестности матричных рефлексов $\bar{1}\bar{1}1$ и 220

Также на Рисунок 8b приведена картина электронной дифракции, на которой, помимо классических рефлексов от арсенида галлия, видны дополнительные рефлексы от частиц второй фазы. Интенсивность этих рефлексов значительно меньше, что обуславливается малой объемной долей преципитатов в матрице. Красными окружностями выделены самые сильные рефлексы, соответствующие плоскостям $\{10\bar{1}2\}$ AsSb ромбоэдрической фазы с межплоскостным расстоянием $d=3.04 \text{ \AA}$. Данные рефлексы повернуты относительно соответствующих осей $\langle 111 \rangle$ матрицы на 13 градусов. Также на этом изображении видны рефлексы, лежащие на линиях направления типа $\langle 111 \rangle$ матрицы, который приведен в увеличенном масштабе в нижнем правом углу изображения, соответствующие плоскостями (0003) этой же фазы. Межплоскостное расстояние, соответствующее этому максимуму, равно $3.76 \text{ \AA}$. В нижней центральной части картины дифракции расположена вставка с другой картины дифракции, в близких дифракционных условиях, но отличающихся поворотом образца на 1-3 градуса, на которой обнаружен рефлекс, соответствующий плоскостям $\{11\bar{2}0\}$, который лежит на линии, соединяющей рефлексы типа 220 матрицы. Межплоскостное расстояние, соответствующее этому рефлексу $d=2.10 \text{ \AA}$.

Взаимное расположение рефлексов относительно матрицы и межплоскостные расстояния позволяют сделать вывод, что вторая фаза имеет ромбоэдрическую решетку. При этом необходимо принимать во внимание тот факт, что из-за наличия в матрице инверсионной оси четвертого порядка на изображении будут давать максимумы в различных местах изображения несмотря на то, что относительно матрицы они встроены эквивалентно. Так, например, на Рисунок 8b красным подписаны рефлексы от одной и той же плоскости, но звездочкой (*) отмечен

рефлекс от группы преципитатов, развернутых на 180 градусов относительно других преципитатов, дающих рефлекс $11\bar{2}0$. Определенная ориентация частиц относительно матрицы соответствует приведенным в актуальности ОС (1) для ориентации чистых преципитатов мышьяка в матрице GaAs:

$$(0003)_p \parallel \{\bar{1}1\bar{1}\}_m \text{ и } <\bar{1}2\bar{1}0>_p \parallel <\bar{1}\bar{1}0>_m.$$

Воспользовавшись правилом Вегарда, можно оценить содержание Sb в преципитатах по измеренным межплоскостным расстояниям. В данном случае упругими деформациями можно пренебречь из предположения, что решетка преципитатов релаксирована. Это подтверждается высокой плотностью дефектов, наблюдаемой на изображении Рисунок 8а. Доля сурьмы, по такой оценке, около 0.8.

Результаты, полученные методом ВРЭМ, подтверждают полученные по дифракционным картинам данные по микроструктуре и ориентации выпавших в образце LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03} частиц после отжига 800 °С. Примеры типичных изображений преципитатов в высоком разрешении приведены на Рисунок 9. Кроме того, на этом же рисунке приведены картины, полученные методом быстрого Фурье преобразования соответствующих изображений.

На данных изображении зеленым цветом показаны плоскости матрицы, а красным плоскости преципитатов. Рисунок 9а демонстрирует частицу AsSb, наблюдаемую в оси зоны $[\bar{1}2\bar{1}0]_p \parallel [1\bar{1}0]_m$. Атомные плоскости отчетливо выявляются в центре изображения частицы. Определенные межплоскостные расстояния соответствуют плоскостями (0003) и $\{10\bar{1}\bar{2}\}$. Соответствующая изображению картина БПФ для одной частицы Рисунок 9с демонстрирует множество рефлексов, однако большая часть из них появляется из-за муарового узора, связанного с тем, что решетка преципитата накладывается на решетку матрицы. Максимумы непосредственно от кристаллической решетки преципитата

выделены красными окружностями. Их положение согласуется с картиной дифракции Рисунок 8b.

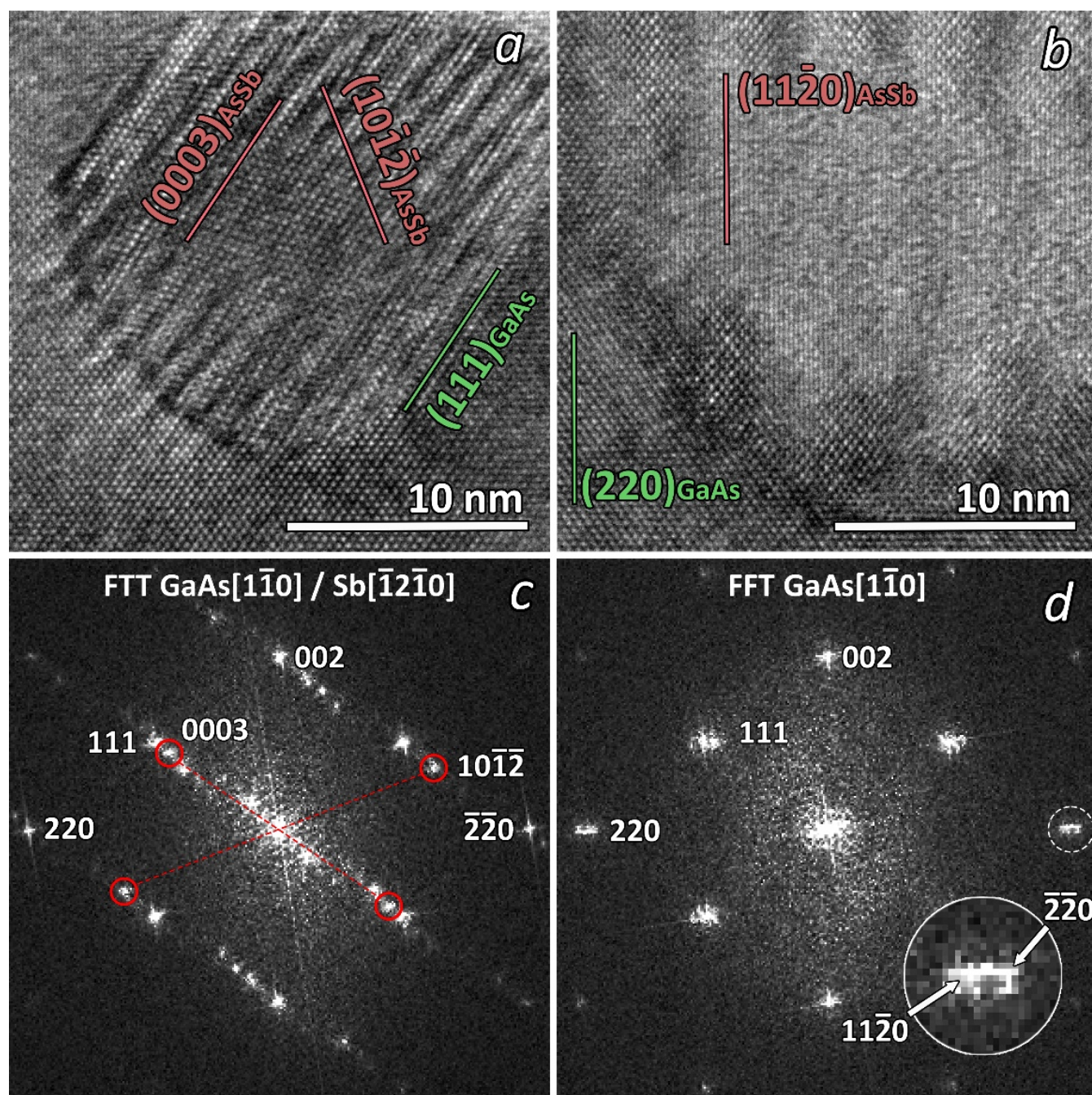


Рисунок 9 - ВРЭМ изображения преципитатов AsSb в LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, отожженном при температуре 800 °C (a, b) и соответствующие им картины FFT (c,d). Вставка: увеличенный фрагмент дифракционной картины в окрестности рефлекса $2\bar{2}0$ матрицы, отмеченного штриховой окружностью

На Рисунок 9b ВРЭМ изображение преципитата, чья кристаллическая решетка развернута на 90 градусов вокруг оси $[001]$ относительно представленной на Рисунок 9a. Видимые плоскости преципитата параллельны плоскостям 220 матрицы, что также видно на соответствующем БПФ изображении Рисунок 9d. В правом нижнем углу приведена увеличенная область картины БПФ, где видны максимумы, как от плоскостей матрицы, так и плоскостей преципитата. Такая картина также соответствует приведенным ранее картинам дифракции.

При понижении температуры отжига до 600 °C наряду с уменьшением среднего размера частиц до 9.8 nm на картинах дифракции, помимо рефлексов от матрицы и от преципитатов приведенной выше ориентации и фазы, обнаруживаются слабые свидетельства присутствия фазы и/или ОС, не соответствующих обозначенным ранее соотношениям решетки. Аналогичные результаты обнаружены и для образца, отожжённого при 500 °C. На Рисунок 10 продемонстрировано изображение образца с LT GaAsSb, отожжённого при 400 °C, а также картины дифракции, полученные от соответствующих областей.

На Рисунок 10b представлена дифракция от верхней области с наименьшим размером преципитатов. Желтыми окружностями выделены рефлексы от второй фазы, лежащие на оси $\langle 110 \rangle$ матрицы. Данные рефлексы не соответствуют ОС (1). Подобная картина наблюдается и от средней области, однако обнаруженные рефлексы второй фазы попарно расщепились на два максимума интенсивности, которые отклонены от оси матрицы $\langle 110 \rangle$ на 3 градуса. На дифракции от нижней области, где средний размер преципитата наиболее большой, видны рефлексы, как соответствующие ОС (1), которые выделены красным, так и не соответствующие им. Все выделенные желтым дифракционные максимумы соответствуют межплоскостному расстоянию ≈ 3 Å. Полученные результаты полностью подтверждаются результатами исследования в режиме ВРЭМ, часть из которых

представлено на Рисунок 11, где изображения e и f соотносятся с дифракциями от среднего и нижнего слоя, соответственно.

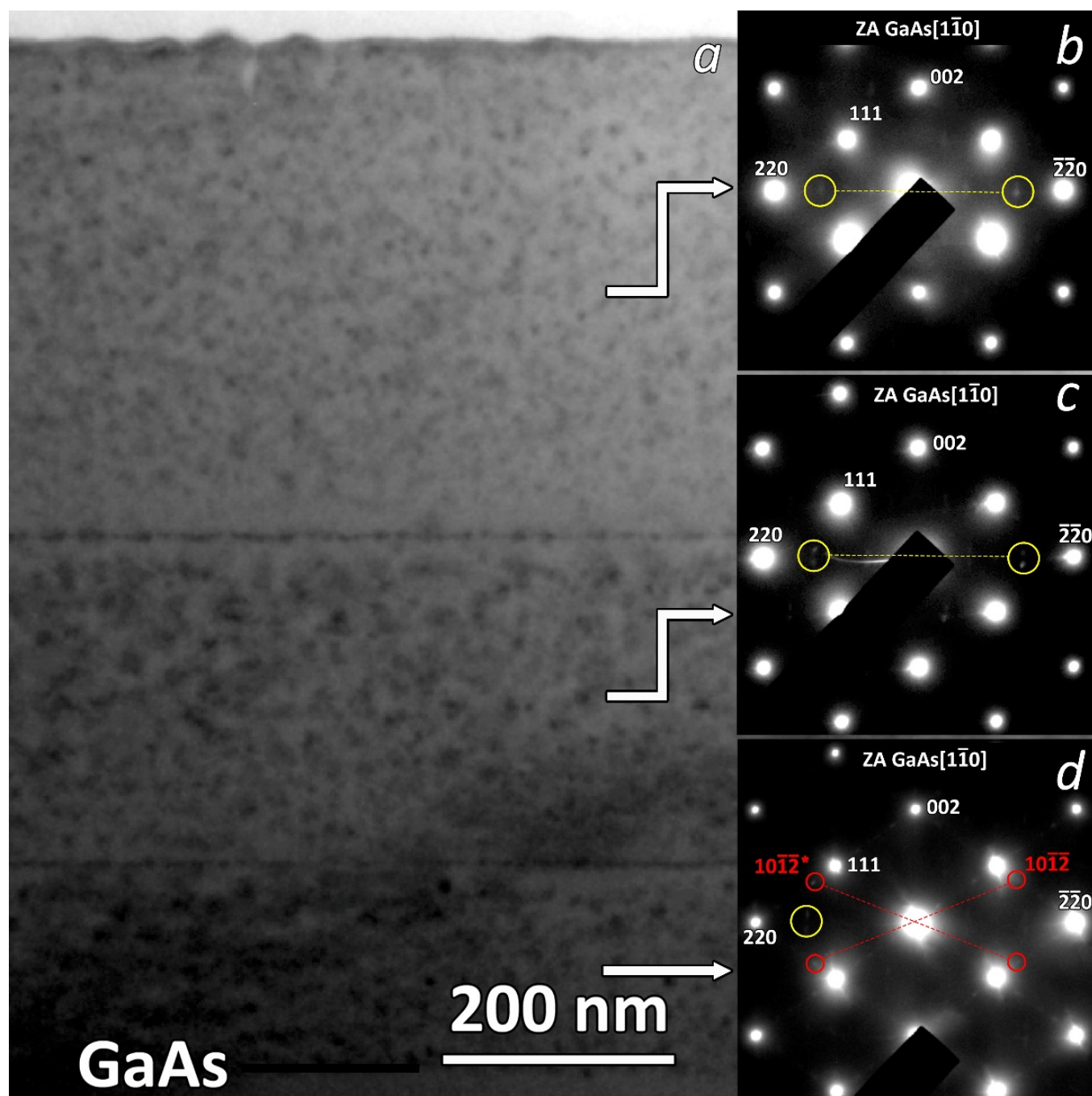


Рисунок 10. Светлопольное ПЭМ изображение образца, отожженного при 400 °С, в действующем рефлексе 002 (а) и картины электронной микродифракции от различных областей эпитаксиального слоя $\text{LT-GaAs}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$. Желтыми окружностями отмечены нетипичные рефлекссы.

При этом изображение *d*, позволяет идентифицировать еще несколько кристаллических плоскостей преципитатов, что позволяет определить их фазу и ОС. На Рисунок 12 представлено моделирование картин дифракции для двух взаимно перпендикулярных осей матрицы, наиболее близких к полученным экспериментально результатам.

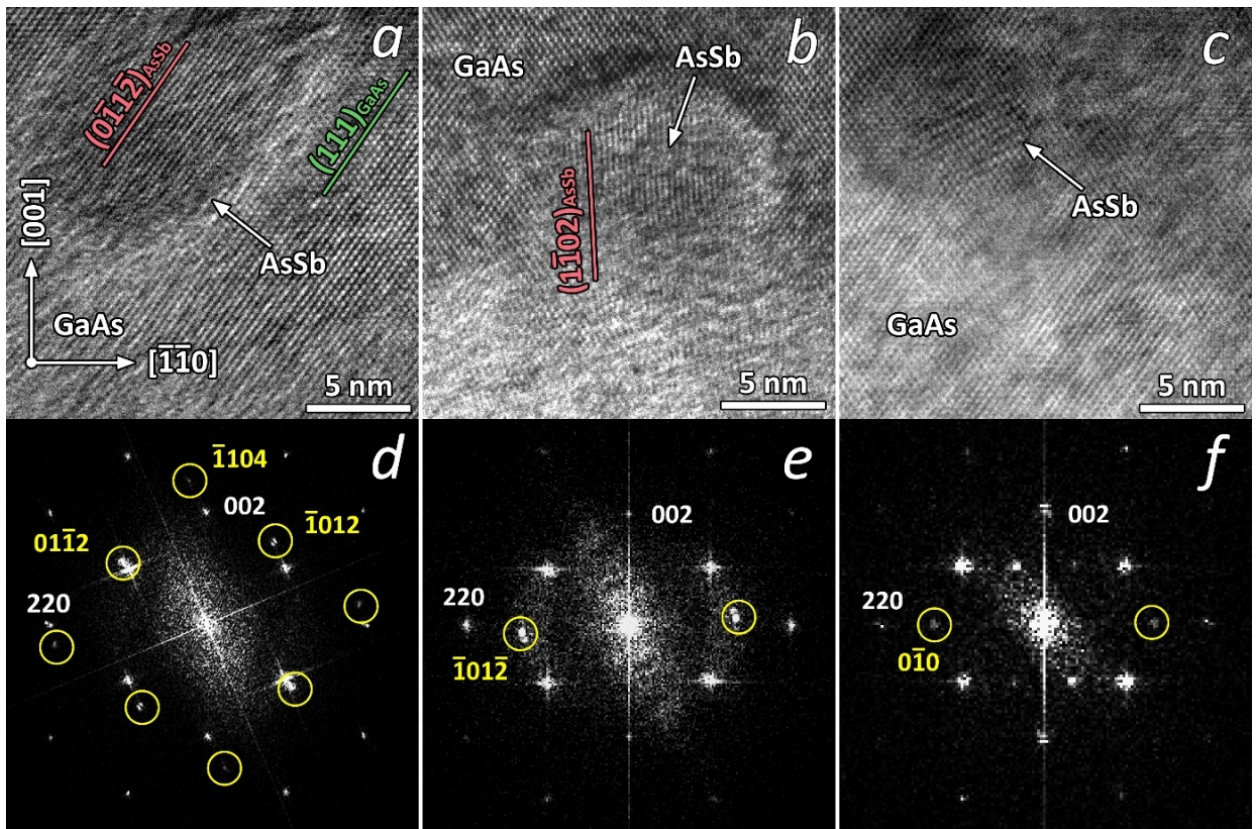


Рисунок 11. ВРЭМ изображения преципитатов AsSb в LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, отожженном при температуре 400 °С (a,b,c), и соответствующие им картины БПФ (d,e,f). Желтыми окружностями отмечены рефлексы от второй фазы.

Несмотря на относительное сходство моделированных картин, изображение *a* соответствует ромбоэдрической фазе ОС которой отличаются от ОС (1), а изображение *b* – кубической. Свидетельства наличия кубической фазы наиболее ярко выражены в преципитатах малого размера, например в верхней области образца LT GaAsSb Рисунок 10b, где средний размер преципитатов наименьший и при этом рефлексы лежат на оси $\langle 110 \rangle$. Ввиду малого размера частиц, это может быть

объяснено искажениями решётки, однако известно, что под воздействием внешних сил сурьма может кристаллизоваться в простую кубическую решетку [24].

По совокупности экспериментальных данных можно заключить, что преципитаты меньше ~10 нанометров преимущественно имеют ромбоэдрическую фазу и следующие ОС:

$$\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m \text{ и } \langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_m.$$

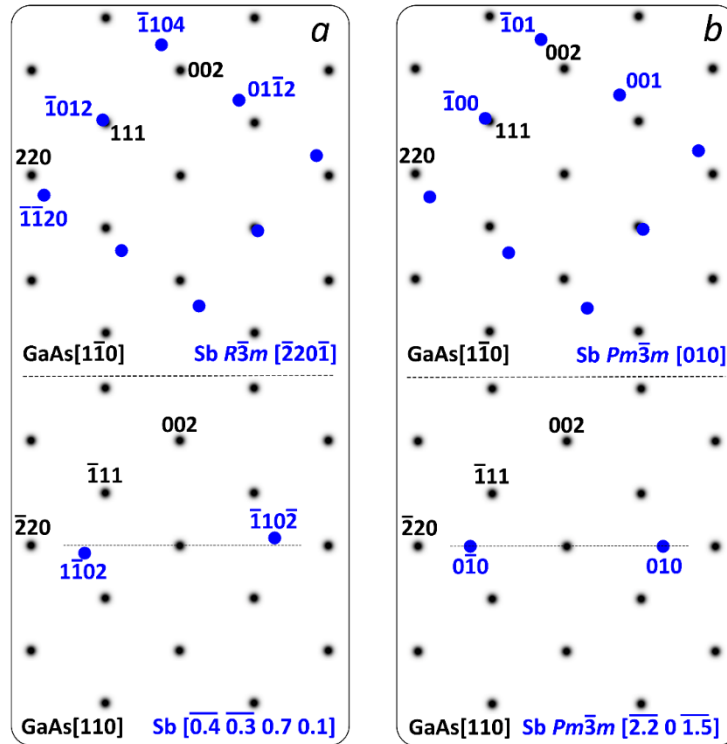


Рисунок 12. Моделированные дифракционные картины частиц AsSb в двух взаимно перпендикулярных осях зоны матрицы LT-GaAsSb для ромбоэдрической (а) и простой кубической (b) фазы

Также обнаружены свидетельства наличие кубической фазы, наиболее ярко выражающиеся для частиц в области со средним размером преципитатов 4.9 нанометров. Полученный набор данных не позволяет однозначно заключить, что эти объекты имеют кубическую фазу, а не искаженную ромбоэдрическую. Если решетка таких частиц кубическая, то она имеет следующие ОС:

$$\{\bar{1}00\}_p \parallel \{111\}_m \text{ и } <0\bar{1}0>_p \parallel <1\bar{1}0>_m.$$

Заключение

Таким образом в рамках данной работы было показано, что при добавлении малой доли сурьмы во время роста GaAs при низкой температуре значительно усиливает диффузионные процессы в таких структурах. При этом доля сурьмы в преципитатах, образующихся при постростовом отжиге может достигать 80 процентов. Определяемая в таких структурах энергия активации диффузии значительно ниже (0.7 эВ), чем в образцах без сурьмы. Кроме того было продемонстрировано, что кратковременное повышение температуры подложки во время роста до 250 градусов цельсия влияет на преципитацию на начальных этапах (как минимум, при температуре нагрева 400 °С и отжиге в 15 минут). Это объясняется усиленной диффузией и беспороговым формированием зародышей, что обеспечивается высоким пресыщением и, как следствие, высокой концентрацией вакансий в катионной подрешетке.

Также в рамках данной работы было проведено исследование внутренней структуры преципитатов AsSb. Можно заключить, что преципитаты размерам до 10 нанометров могут иметь ромбоэдрическую структуру, ориентированные нестандартным образом: $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$. При этом с ростом размера преципитаты перестраивают свою решетку согласно ОС (1). Также были обнаружены свидетельства наличия в решетке кубической фазы, которые, однако, не позволяют однозначно заявить, действительно ли это кубическая фаза или искажение кристаллической решетки преципитата. В случае, если это кубическая фаза, то она имеет следующие ОС: $\{\bar{1}00\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle 0\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Melloch M.R. et al. Low-temperature grown III-V materials // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1995. Vol. 25. P. 547–600.
2. Liu X. et al. Native point defects in low-temperature-grown GaAs // *Appl Phys Lett.* AIP Publishing, 1995. Vol. 67, № 2. P. 279–281.
3. Lavrentieva L.G. et al. Defects in the GaAs and InGaAs layers grown by low-temperature molecular-beam epitaxy // *Russian Physics Journal.* Springer, 2006. Vol. 49, № 12. P. 1334–1343.
4. Melloch M.R. et al. Formation of arsenic precipitates in GaAs buffer layers grown by molecular beam epitaxy at low substrate temperatures // *Appl Phys Lett.* AIP Publishing, 1990. Vol. 57, № 15. P. 1531–1533.
5. Warren A.C. et al. Arsenic precipitates and the semi-insulating properties of GaAs buffer layers grown by low-temperature molecular beam epitaxy // *Appl Phys Lett.* AIP Publishing, 1990. Vol. 57, № 13. P. 1331–1333.
6. Smith F.W. et al. New MBE Buffer Used to Eliminate Backgating in GaAs MESFET's // *IEEE Electron Device Letters.* 1988. Vol. 9, № 2. P. 77–80.
7. Tannoury C. et al. Low-temperature-grown gallium arsenide photoconductors with subpicosecond carrier lifetime and photoresponse reaching 25 mA/W under 1550 nm CW excitation // *Electron Lett.* The Institution of Engineering and Technology, 2020. Vol. 56, № 17. P. 897–899.
8. Jiang R. et al. Terahertz radiation enhancement based on LT-GaAs by optimized plasmonic nanostructure // *Laser Phys.* IOP Publishing, 2021. Vol. 31, № 3. P. 036203.

9. Ushanov V.I. et al. Plasmon resonance in new AsSb–AlGaAs metal–semiconductor metamaterials // Semiconductors. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2015. Vol. 49, № 12. P. 1587–1591.
10. Bert N.A. et al. Metallic AsSb nanoinclusions strongly enriched by Sb in AlGaAsSb metamaterial // J Appl Phys. American Institute of Physics Inc., 2019. Vol. 125, № 14.
11. Claveriet A., Liliental-Weber Z. Structure and orientation of As precipitates in GaAs grown at low temperature by molecular beam epitaxy // PHILOSOPHICAL MAGAZINE A. 1992. Vol. 65, № 4. P. 981–1002.
12. Bert N.A. et al. Enhanced precipitation of excess As on antimony delta layers in low-temperature-grown GaAs // Appl Phys Lett. 1999. Vol. 74, № 11. P. 1588–1590.
13. Sigmund J. et al. Nonstoichiometric growth and cluster formation in low temperature grown GaAsSb for terahertz-applications // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. American Vacuum Society, 2006. Vol. 24, № 3. P. 1556.
14. Eaglesham D.J. et al. Limited thickness epitaxy in GaAs molecular beam epitaxy near 200 °C // Appl Phys Lett. AIP Publishing, 1991. Vol. 58, № 1. P. 65–67.
15. Mahalingam K. et al. Substrate temperature dependence of arsenic precipitate formation in AlGaAs and GaAs // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. AIP Publishing, 1991. Vol. 9, № 4. P. 2328–2332.
16. Васильев © В И et al. Физика и техника полупроводников. 2015. Vol. 49.
17. Gebauer J. et al. Determination of the Gibbs free energy of formation of Ga vacancies in GaAs by positron annihilation // Phys Rev B. American Physical Society, 2003. Vol. 67, № 23. P. 235207.

18. Bliss D.E., Walukiewicz W., Haller E.E. Annealing of AsGa-related defects in LT-GaAs: The role of gallium vacancies // *J Electron Mater.* Springer-Verlag, 1993. Vol. 22, № 12. P. 1401–1404.
19. Chroneos A. et al. Antisites in III-V semiconductors: Density functional theory calculations // *J Appl Phys.* American Institute of Physics Inc., 2014. Vol. 116, № 2.
20. Jiang M. et al. First-Principles Study of Point Defects in GaAs/AlAs Superlattice: the Phase Stability and the Effects on the Band Structure and Carrier Mobility // *Nanoscale Res Lett.* Springer New York LLC, 2018. Vol. 13, № 1. P. 1–13.
21. Chaldyshev V. V. et al. Investigation of dislocation loops associated with As-Sb nanoclusters in GaAs // *J Appl Phys.* AIP Publishing, 2005. Vol. 97, № 2.
22. Bouša D. et al. Surface Energy of Black Phosphorus Alloys with Arsenic // *ChemNanoMat.* John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Vol. 6, № 5. P. 821–826.
23. Staab T.E.M. et al. Agglomeration of As antisites in as-rich low-temperature GaAs: Nucleation without a critical nucleus size // *Phys Rev Lett.* American Physical Society, 2005. Vol. 95, № 12. P. 125502.
24. Gupta T. et al. Resolving few-layer antimonene/graphene heterostructures.