

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

На правах рукописи

Снигирев Леонид Алексеевич

Формирование и кристаллография наночастиц AsSb при распаде
пересыщенного мышьяком твердого раствора GaAsSb

Научная специальность

1.3.11 Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физ.-мат. наук,

Берт. Н.А.

Санкт-Петербург

2025

Оглавление

Оглавление.....	2
Введение.....	5
Глава 1. Нестехиометрический GaAs: получение и свойства	14
1.1. Низкотемпературная молекулярно-пучковая эпитаксия GaAs	14
1.1.1 Особенности свойств LT-GaAs.....	14
1.1.2. Формирование преципитатов в LT-GaAs	18
1.1.3 Кристаллическая структура преципитатов в LT-GaAs	22
1.2 Родственные LT-GaAs материалы.....	26
1.3 LT-GaAsSb: получение, свойства	29
1.3.1 Оптическая экстинкция и, плазмонный резонанс в LT-AlGaAsSb....	29
1.3.2 Отличительные кристаллические особенности структур с содержанием сурьмы	31
1.3.3 Внутренняя структура преципитатов с содержанием сурьмы	34
Глава 2. Методы	37
2.1 Получение LT-GaAsSb методом МПЭ.....	37
2.2 Просвечивающая электронная микроскопия	42
2.2.1 Приготовление электронно-прозрачных образцов для ПЭМ.....	42
2.2.2 Формирование изображения с дифракционным и фазовым контрастом	45
2.2.3 Формирование дифракционной картины	48
2.2.4 Определение толщины методом дифракции в сходящемся пучке	51

2.3	Определение оптической экстинкции.....	55
Глава 3. Зависимость характеристик преципитатов As, Sb и Bi в LT-GaAs от условий роста и температуры отжига		
3.1	Преципитация в LT-GaAs _{0.97} Sb _{0.03} при постростовой термообработке	56
3.1.1	Описание образцов LT-GaAs и LT-GaAsSb и методики исследования	57
3.2.1.	Зависимость параметров ансамбля преципитатов AsSb от температуры отжига.....	59
3.2	Влияние промежуточного нагрева на формирование преципитатов	78
3.2.1.	Отличия размеров преципитатов между областями, разделенными прерываниями роста.....	78
3.2.2	Особенности преципитации на начальных этапах	84
3.3	Микроструктура преципитатов AsSb в образцах LT-GaAsSb.....	88
3.3.1	Результаты исследования микроструктуры преципитатов LT-GaAsSb	88
3.3.2.	Причины изменения ориентационных соотношений в процессе преципитации.....	104
3.4	Микроструктура преципитатов с содержанием Bi в образцах LT-GaAsBi и LT-GaAs-δBi.....	108
3.4.1	Свойства преципитатов с Bi в LT-GaAs	108
3.4.2	Структура исследуемых образцов LT-GaAsBi и LT-GaAs с дельта-слоями Bi	110
3.4.3	Связь температуры отжига с кристаллографией преципитатов с Bi	113

3.4.4 Схожесть и различия преципитатов с Vi и AsSb	124
Заключение	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	133

Введение

Актуальность темы исследования и степень изученности научной проблемы

В настоящее время успехи в области фотоники и оптоэлектроники в значительной степени обусловлены появлением новых объектов – метаматериалов. В общем случае метаматериалами считаются композитные материалы, свойства которых кардинально отличаются от свойств их составных компонентов. Как правило, это связано с наличием различного рода резонансных эффектов. Примером оптического метаматериала является система из металлических частиц, встроенных в диэлектрическую матрицу. В таком материале при выполнении условия $\text{Re}(\epsilon_m + 2\epsilon_s) = 0$ (ϵ_m и ϵ_s – диэлектрическая проницаемость металла и полупроводника) может возникать резонанс Фрелиха, при котором взаимодействие света с веществом многократно усиливается [1]. Это явление может найти применение для создания приборов, например, быстрых оптических детекторов или сверхбыстрых насыщающихся поглотителей [2].

Перспективы применения оптических метаматериалов в оптоэлектронике в значительной степени связаны с совместимостью методов их получения с эпитаксиальной технологией современной полупроводниковой электроники. Технологический прием для формирования металлических нановключений в полупроводниковом эпитаксиальном слое основан на пересыщении его атомами требуемого металла с последующей их преципитацией. Для эпитаксиальных слоев GaAs и AlGaAs это может быть достигнуто, например, посредством ионной имплантации Ag [3]. Однако более предпочтительным способом является эпитаксиальный рост пленок GaAs или AlGaAs в неравновесных условиях, реализующихся при низкотемпературной молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ)

[4]. Рост при низкой (около 200 °С) температуре имеет следствием захват в растущий кристалл GaAs избыточного мышьяка, который встраивается в кристаллическую решетку, главным образом, в виде антиструктурных дефектов (As_{Ga}) [5]. Отжиг выращенного слоя при температуре выше 400 °С приводит к диффузионному распаду пересыщенного твердого раствора As в GaAs, при этом избыточный мышьяк собирается в наноразмерные металлические частицы – преципитаты [6]. Преципитация избыточного As в выращенном при низкой температуре GaAs (LT-GaAs) при термообработке детально исследована, что позволяет управлять параметрами ансамбля наночастиц [7].

В LT-GaAs с наночастицами As плазмонный резонанс не проявляется ввиду того, что его пик находится в спектральном диапазоне, который полностью поглощается матрицей [8]. Согласно теоретическим оценкам [9], материалами, перспективными для реализации плазмонного резонанса в окне прозрачности матрицы, представляются LT-(Al)GaAsSb и LT-(Al)GaAsBi, в которых наночастицами с металлическими свойствами являются AsSb и Bi, соответственно. Теоретические предсказания подтверждаются наблюдением многократного возрастания коэффициента поглощения вблизи края зоны проводимости в спектрах оптической экстинкции LT-(Al)GaAsSb [10].

Для получения ансамбля наночастиц с заданными параметрами в матрице LT-(Al)GaAsSb необходимо детальное знание влияния условий роста и термообработки на размеры, концентрацию, элементный состав, микроструктуру преципитатов. Несмотря на актуальность таких данных, работы по исследованию совместной преципитации As и Sb в LT-(Al)GaAsSb весьма немногочисленны, а полученные сведения отрывочны.

Цель диссертационной работы

Выяснение влияния условий промежуточной и постростовой термообработки на преципитацию в LT-GaAsSb.

Основные задачи работы:

1. Исследование влияния условий постростовой термообработки (отжига) на параметры ансамбля преципитатов в эпитаксиальных слоях LT-GaAs и LT-GaAsSb, определение энергии активации диффузии в LT-GaAsSb и элементного состава преципитатов AsSb.
2. Исследование влияния промежуточного низкотемпературного нагрева в процессе эпитаксиального роста на характеристики ансамбля наночастиц AsSb в LT-GaAsSb, формирующихся при постростовой обработке.
3. Определение кристаллической структуры и ориентационных соотношений частиц AsSb в LT-GaAsSb методами дифракции электронов с выбранного участка и высокоразрешающей электронной микроскопии.
4. Выяснение элементного состава и ориентационных соотношений частиц Bi в LT-GaAsBi.
5. Выявление особенностей эволюции преципитатов AsSb и Bi в LT-GaAsSb и LT-GaAsBi, соответственно, при постростовом отжиге.

Научные положения, выносимые на защиту

1. При постростовом отжиге LT-GaAsSb созревание частиц AsSb происходит существенно быстрее, чем частиц As в LT-GaAs в идентичных условиях, за счет пониженной энергии активации 0.7 ± 0.1 эВ, что обусловлено появлением дополнительного механизма диффузии.
2. Предварительная низкотемпературная кратковременная термообработка LT-GaAs и LT-GaAsSb приводит к активации зародышеобразования и

формированию более крупных частиц As и AsSb, соответственно, при последующем постростовом отжиге.

3. На начальном этапе роста частицы AsSb и Bi в LT-GaAsSb и LT-GaAsBi, соответственно, имеют необычные симметрично-несовпадающие ориентационные соотношения с матрицей $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$, что обусловлено меньшим рассогласованием межплоскостных расстояний плоскостей $\{\bar{1}012\}$ преципитата и $\{111\}$ матрицы, по сравнению с рассогласованием межплоскостных расстояний плоскостей (0003) преципитата и $\{111\}$ матрицы, характерных для частиц As в LT-GaAs.
4. С ростом среднего диаметра частицы в ансамбле более 6.3 нм для AsSb в LT-GaAsSb и более 17 нм для Bi в LT-GaAsBi они испытывают переориентацию, принимая известные совместимые по симметрии ориентационные соотношения $(0003)_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle 11\bar{2}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$.

Научная новизна

Прослежено влияние условий постростового отжига на формирование и кристаллографию частиц AsSb в LT-GaAsSb и Bi в LT-GaAsBi, при этом показано, что при постростовом отжиге в интервале температур 400-600 °С диффузионные процессы в LT-GaAsSb оказываются усилены по сравнению с LT-GaAs. Определена энергия активации совместной преципитации As и Sb. Предложен механизм диффузии, объясняющий высокую долю сурьмы в преципитатах.

Обнаружено, что промежуточная низкотемпературная (250 °С) термообработка LT-GaAsSb приводит к формированию более крупных частиц при последующем постростовом отжиге. Эффект объясняется тем, что несмотря на низкую температуру (250 °С), активируются диффузионные процессы, приводящие к образованию зародышей.

Установлено, что включения AsSb в LT-GaAsSb имеют обычную ромбоэдрическую фазу, присущую объемным As и Sb. Установлено, что при температуре постростового отжига 400 °С значительная доля частиц имеет специфические, ранее не наблюдавшиеся ориентационные соотношения $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$ с матрицей.

Продемонстрированы экспериментальные данные, допускающие их интерпретацию, как наличие преципитатов AsSb с кубической фазой.

Обнаружено явление переориентации частиц AsSb в LT-GaAsSb и Bi в LT-GaAsBi при увеличении их размера, в результате чего ориентационные соотношения преципитата с матрицей изменяются из $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$ в обычные симметрично-согласованные $(0003)_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle 11\bar{2}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$.

Показано, что ориентационные соотношения частиц Bi и AsSb с матрицей LT-GaAs зависят от размера и обусловлены различием межплоскостных расстояний плоскостей (0003) и $\{11\bar{2}0\}$ преципитатов с плоскостями типа $\{111\}$ матрицы.

Практическая значимость работы

Полученные экспериментальные зависимости параметров нановключений AsSb от температуры отжига позволяют целенаправленно формировать ансамбли частиц с заданными параметрами. Экспериментально определенная энергия активации диффузии в LT-GaAsSb может служить в качестве входного параметра при моделировании элементарных атомных перемещений в диффузионных процессах.

Обнаруженное влияние промежуточного низкотемпературного нагрева на формирование частиц AsSb в LT-GaAsSb при последующем отжиге расширяет имеющиеся представления о процессах преципитации в LT-GaAsSb и может

использоваться в качестве дополнительного технологического приема для управления параметрами формируемых наночастиц.

Установленная неизменность ромбоэдрической кристаллической фазы частиц AsSb является существенным фактором при интерпретации результатов оптических исследований плазмонного резонанса в LT-GaAsSb.

Обнаруженное явление переориентации наночастиц в материалах на основе LT-GaAs расширяет имеющиеся представления о кристаллографическом поведении нановключений в полупроводниковой матрице и может использоваться для управления ориентационными соотношениями, например, в целях воздействия на прочностные свойства материала.

Методология и методы исследования

1. В качестве объектов исследования выступали образцы LT-GaAs, LT-GaAsSb и LT-GaAsBi, выращенные методом низкотемпературной молекулярно-пучковой эпитаксии при 150 °С. При анализе характеристик образцов учитывались данные температурного контроля роста, реализованного с использованием термодпары, откалиброванной по характерным для GaAs температурам перестройки поверхности.
2. Структура эпитаксиальных слоев и содержащихся в них частиц исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронно-прозрачные образцы подготавливались в поперечном (110) и планарном (001) сечениях по общепринятой технологии шлифовки и полировки с последующим финишным ионным распылением. Размеры и концентрация частиц определялись по изображениям с дифракционным контрастом. Толщина исследуемого участка измерялась с помощью метода дифракции электронов в сходящемся пучке. Кристаллография преципитатов исследовалась с помощью картин электронной дифракции и изображений,

полученных в режиме высокого разрешения. Исследования проводились на электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL, Tokyo, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и пространственным разрешением по точкам 0.19 нм.

3. Элементный анализ осуществлялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью встроенной в микроскоп приставки Quantax 400 STEM XFlash 6T 30 (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany). Содержание Sb и Bi определялось по интенсивности линии излучения L- α и M- α , соответственно.
4. Для обработки изображений, полученных с помощью ПЭМ, использовалось специализированное программное обеспечение Digital Micrograph (Gatan).
5. Рентгендифракционный анализ проводился с помощью высокоразрешающего дифрактометра Bruker D8 Discover, оснащенного источником излучения с медным анодом ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) и монохроматором Монтелла. Дифракционные кривые регистрировались в окрестности отражения 004 подложки GaAs и анализировались с помощью программного обеспечения Leptos (Bruker). Концентрация антиструктурных дефектов As_{Ga} определялась по смещению пика отражения от эпитаксиального слоя после отжига.
6. Исследования оптической экстинкции проводились при комнатной температуре и нормальном падении света в диапазоне длин волн 900-1600 нм на приборе NIRQuest-512. Источником излучения служила лампа Osram HLX 100 Вт 6.6 А. Спектры регистрировались с помощью программного обеспечения OceanOptics SpectraSuite.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность и объективность полученных результатов подтверждается использованием современного высокоточного оборудования, комплексного применения независимых методов для получения экспериментальных данных,

привлечением современных методов обработки информации и статистического анализа полученных результатов.

Сформулированные в тексте диссертации научные положения, выводы и практические рекомендации основаны на фактических данных, продемонстрированных в приведенных таблицах и рисунках.

Основные результаты исследования доложены и обсуждены на следующих конференциях:

1. Снигирев Л.А., Берт Н.А., Преображенский В.В., Путято М.А., Семягин Б.Р., Чалдышев В.В. Особенности преципитации в LT GaAs после предварительного низкотемпературного нагрева, Вторая объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике». Черногоровка, Российская Федерация, 13–16 ноября 2023, устный доклад
2. Снигирев Л.А. Микроструктура преципитатов AsSb в LT-GaAs по данным электронной микроскопии, 18-ый международный симпозиум «Нанопизика и наноэлектроника», Нижний Новгород, Российская Федерация, 11-15 марта 2024, устный доклад
3. Поленок Е.Д.; Берт Н.А.; Иванов А.А.; Преображенский В.В.; Путято М.А.; Семягин Б.Р.; Снигирев Л.А.; Ушанов В. И.; Яговкина М.А.; Чалдышев В.В. Брэгговский резонанс в системе слоев плазмонных наночастиц V_i в матрице GaAs. XVI Российская конференция по физике полупроводников; Санкт-Петербург, Российская Федерация; 7-11 октября 2024, стендовый доклад

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Bert N., Ushanov V, **Snigirev L.**, Kirilenko D., Ulin V., Yagovkina M., Preobrazhenskii V., Putyato M., Semyagin B., Kasatkin I., Chaldyshev V., Metal-

- Semiconductor $\text{AsSb-Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ Metamaterial// *Materials*, v.15, 21 (2022)
2. **Снигирев Л. А.**, Ушанов В. И., Иванов А. А., Берт Н. А., Кириленко Д. А., Яговкина М.А., Преображенский В. В., Путятю М. А., Семягин Б. Р., Касаткин И. А., Чалдышев В.В. Структура и оптические свойства композитного метаматериала $\text{AsSb-Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ // *ФТП*, т.57, 1,, с. 71 – 76 (2023)
 3. **Снигирев Л. А.**, Берт Н. А., Преображенский В. В., Путятю М. А., Семягин Б. Р., Чалдышев В. В. Влияние промежуточного низкотемпературного нагрева на преципитацию в нестехиометрическом GaAs// *ФТП*, т.57, 6, с. 507 – 512 (2023)
 4. **Снигирев Л. А.**, Мясоедов А. В., Берт Н. А., Преображенский В. В., Путятю М. А., Семягин Б.Р., Чалдышев В.В. Особенности микроструктуры наноразмерных преципитатов AsSb в LT-GaAsSb// *ФТТ*, т.65, 12, с. 2309 – 2316 (2023)
 5. Поленок Е.Д.; Берт Н.А., Иванов А.А., **Снигирев Л.А.**, Ушанов В.И., Преображенский В.В., Путятю М.А., Семягин Б.Р., Яговкина М.А., Чалдышев В.В. Формирование квазидвумерных слоев наночастиц висмута в эпитаксиальных пленках арсенида галлия// *ФТТ*, т.66, 9, с. 1514 – 1519 (2024)

Глава 1. Нестехиометрический GaAs: получение и свойства

1.1. Низкотемпературная молекулярно-пучковая эпитаксия GaAs

1.1.1 Особенности свойств LT-GaAs

В МПЭ общепринятой температурой роста эпитаксиальных слоев GaAs считается диапазон 580-600 °С, при котором обеспечивается высокое кристаллическое совершенство и гладкая морфология поверхности. Одна из первых работ, посвященных выращиванию эпитаксиальных слоев GaAs методом МПЭ при температурах ниже этого диапазона, где описывались параметры слоя, подобного LT-GaAs, была опубликована Murotani [1] в 1978 году. В этой работе исследовались характеристики образцов GaAs, выращенных методом МПЭ на подложках GaAs(001) с различной температурой, которая менялась в диапазоне от 400 до 600 °С. Обнаружено, что при росте на подложке с температурой, ниже критической (около 450 °С), удельное сопротивление полупроводника резко возрастает на несколько порядков. Позднее Stall et al. исследовали [2] концентрацию электронных ловушек в образцах, выращенных МПЭ при различной температуре подложки: от 300 °С до 550 °С, в которой было отмечено, что при снижении температуры концентрация вакансий галлия возрастает. Как показано в работе, высокая концентрация таких дефектов позволяет относительно просто выращивать полуизолирующие слои.

В 1983 Metze и Calawa [3] опубликовали работу, которая также относилась к росту структур на подложках с температурой около 400 °С, но только в 1988 [4] году появилась статья, в которой был применен буферный слой GaAs, выращенный при 200 °С, что существенно ниже предыдущих работ. GaAs, выращенный при низкой температуре на подложке в качестве буферного слоя, имел сопротивление значительно выше, чем выращенный при стандартных температурах, что уменьшало влияние такого негативного эффекта в транзисторах, как перекрестные помехи, при этом сохраняя возможность роста бездефектных активных слоев GaAs, размещенных поверх буфера. С этого момента интерес к LT-GaAs, который назвали

низкотемпературным арсенидом галлия (LT-GaAs), значительно возрос, так как, помимо успешного применения в металл-полупроводниковом полевом транзисторе (MESFET), он выглядел потенциально полезным и для других практических применений.

Обнаружено, что в LT-GaAs время жизни носителей заряда может достигать десятков фемтосекунд [5,6]. Как показано на рисунке 1, время жизни носителей заряда зависит от температуры роста. Данное свойство критично важно для различных высокоскоростных детекторов, поэтому в этой области LT-GaAs также нашел свое применение.

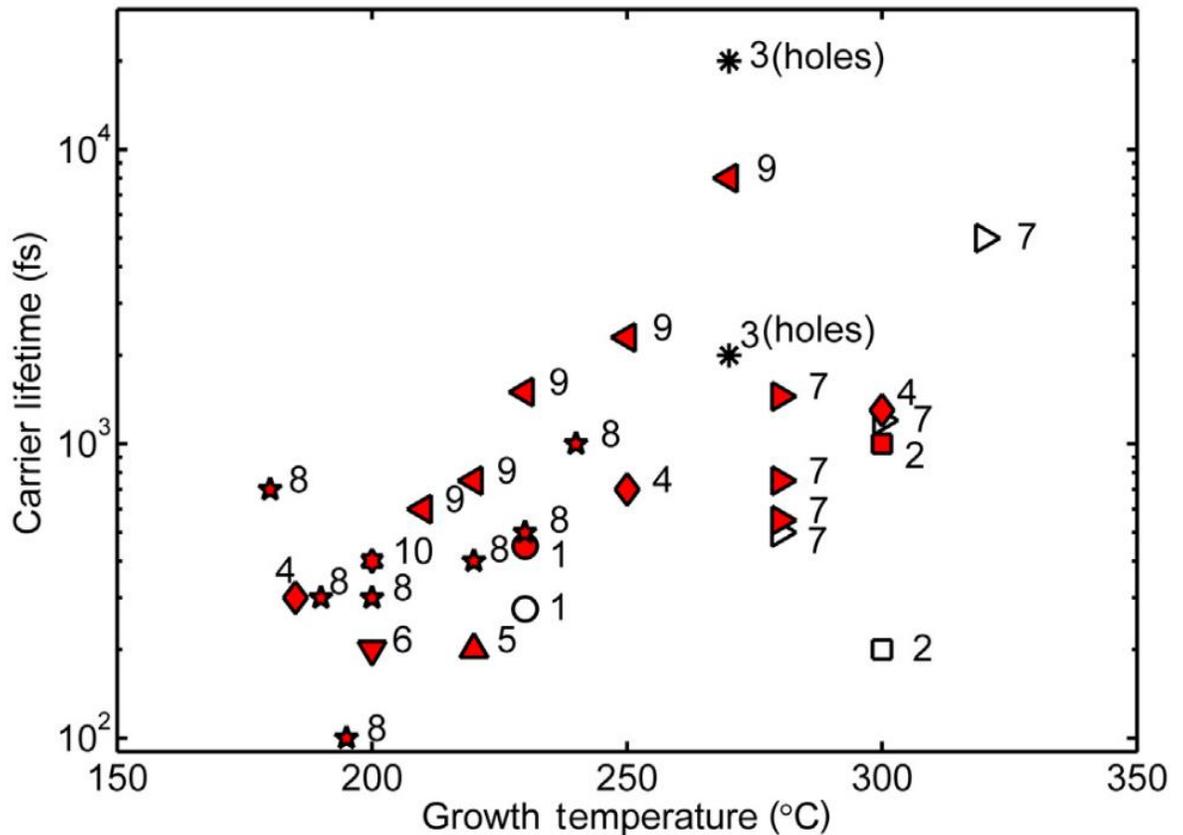


Рисунок 1. Время жизни носителей заряда в LT-GaAs в зависимости от температуры роста. Разными маркерами обозначены данные, полученные различными авторами. Источник: [5]

Также известно, что постростовой отжиг может изменить на порядки как сопротивление, так и время жизни носителей заряда, что показано на рисунке 2. На графике выделено две области. В области, обозначенной I, с повышением температуры на порядок растет сопротивление, при этом время жизни носителей заряда практически не меняется. В области II при слабом росте времени жизни носителей заряда резко растет сопротивление. Дальнейший нагрев резко повышает время жизни носителей заряда при слабо меняющемся сопротивлении. Таким образом, постростовой отжиг позволяет настраивать под существующие задачи характеристики структур на основе LT-GaAs.

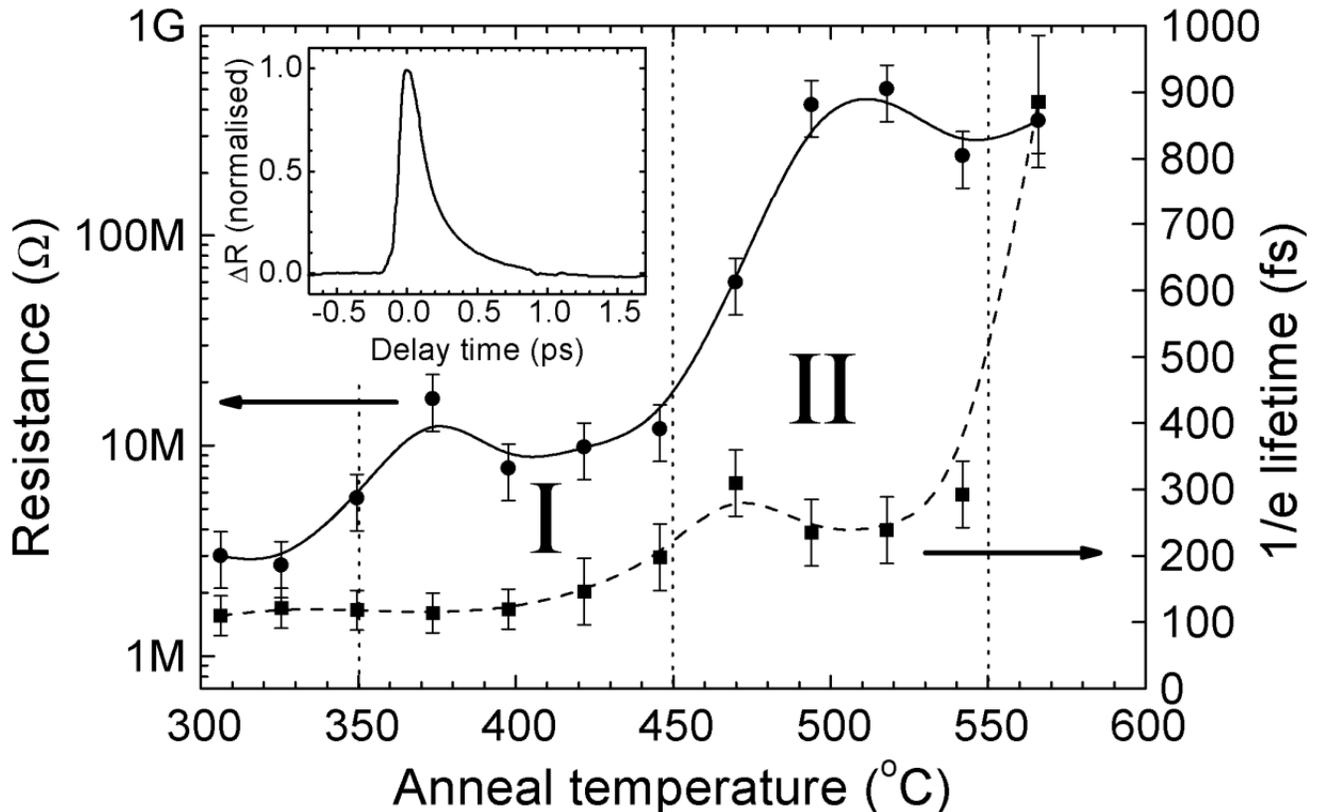


Рисунок 2. Зависимость времени жизни носителей заряда и сопротивления структуры на основе LT-GaAs от температуры отжига [6]

Возникновение описанных выше свойств обусловлено высокой (около 1%) нестехиометричностью слоев LT-GaAs. Из-за особенностей низкотемпературного

роста в кристаллической структуре накапливается избыточный мышьяк. Состояние, в котором он находится в структуре, определяет свойства всего слоя. В результате серии работ по исследованию внутренней структуры слоев LT-GaAs [7–9] было установлено, что содержание избыточного мышьяка растет нелинейно с понижением температуры роста, с резким повышением ниже 220 °С, достигая, по некоторым данным, 1.5% при температуре подложки 150 °С [9]. В результате чего отклонение параметра решетки GaAs относительно нормального значения достигало 0.2%. При постростовом отжиге параметр решетки стремится к нормальному значению при температуре выше 300 °С. Также, на содержание избыточного мышьяка влияет соотношение потоков мышьяка и галлия во время роста, но эта зависимость гораздо слабее, по сравнению с влиянием температуры роста.

Как показано в работах [7–10], при низкотемпературном росте, избыточный мышьяк находится в кристаллической решетке, главным образом, в виде точечных дефектов. В ранних работах считалось, что большая часть избыточного мышьяка находится в междоузлиях (I_{As}), однако позже было показано, что избыточный мышьяк чаще встречается на месте галлия в решетке GaAs, т.е. как антиструктурный дефект (As_{Ga}), при этом его содержание в междоузлиях в разы меньше [11–13]. Каждый избыточный атом мышьяка, содержащийся в слое в виде антиструктурного дефекта, является донором. Высокое содержание донорных электронов значительно понижает энергию формирования вакансии галлия (V_{Ga}) [14]. Поэтому существует линейная связь между концентрациями V_{Ga} и As_{Ga} (Рисунок 3). Это ведет к тому, что в слоях LT-GaAs концентрация V_{Ga} значительно выше равновесной [8,15].

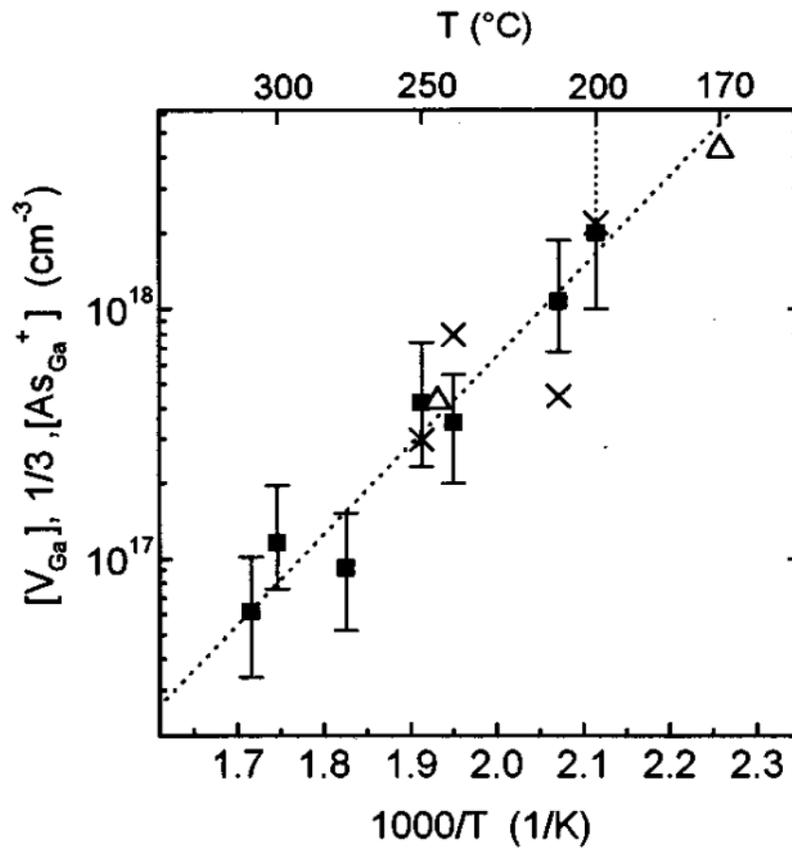


Рисунок 3. Зависимость V_{Ga} и As_{Ga} от температуры роста LT-GaAs [15]

1.1.2. Формирование преципитатов в LT-GaAs

В 1989 году было проведено исследование, в том числе с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [13], показавшее, что выращенный при 200 °C слой LT-GaAs имеет значительное отличие в параметрах решетки, высокую даже для GaAs концентрацию атомов мышьяка, содержащихся в подрешетке галлия, то есть антиструктурных дефектов As_{Ga} , и нестехиометричность по меньшей мере в 1%. При этом было отмечено, что, если отжечь слой при 600 °C, что обычно происходит во время роста обычного слоя GaAs на буферном слое LT-GaAs, параметр решетки уменьшается до значений, соответствующих обычному GaAs, а концентрация As_{Ga} падает до величины, близкой к равновесной. Это связано с тем, что повышенная температура активирует диффузию в структуре, в результате

чего содержащийся в виде дефектов избыточный мышьяк претерпевает диффузионный распад с образованием частиц новой фазы [16,17]. Образованные таким образом объекты - преципитаты имеют кристаллическую структуру, а их размеры и концентрация в значительной степени зависят от температуры последующего отжига.

При росте LT-GaAs потоки Ga, As и их соотношение устанавливается таким образом, что низкая температура подложки не позволяет атомам мышьяка покинуть поверхность растущей структуры, из-за чего он вынужден встраиваться в решетку, в основном, в виде антиструктурных дефектов. Из-за этого LT-GaAs содержит значительное (порядка 1%) количество нестехиометрического мышьяка. Так как данное состояние является неравновесным, система стремится понизить свою энергию, вытесняя избыточный мышьяк из кристаллической решетки, который, в свою очередь, за счет диффузии собирается и образует отдельную фазу. Ввиду того, что температура роста таких структур ниже 300 °С, диффузионные процессы внутри кристалла во время роста практически остановлены. При активации диффузии во время постростового отжига избыточный мышьяк со временем полностью перейдет из решетки во вторую фазу, в результате чего его влияние на параметр решетки GaAs прекратится, и она перейдет в нормальное состояние. На рисунке 4 представлена зависимость смещения углового положения дифракционного пика в зависимости от температуры и времени отжига. Так как параметр решетки напрямую связан с содержанием избыточного мышьяка непосредственно в GaAs, по отклонению от положения, соответствующего ненапряженному и стехиометрическому слою GaAs, можно судить о насыщении слоев и, как следствие, отсутствию преципитатов. Как видно по графику, при отжиге до 300 °С преципитация практически остановлена. При этом, начиная с 350-400 °С, параметр решетки начинает меняться. Принято считать, что при отжиге около 400 °С начинается активная преципитация.

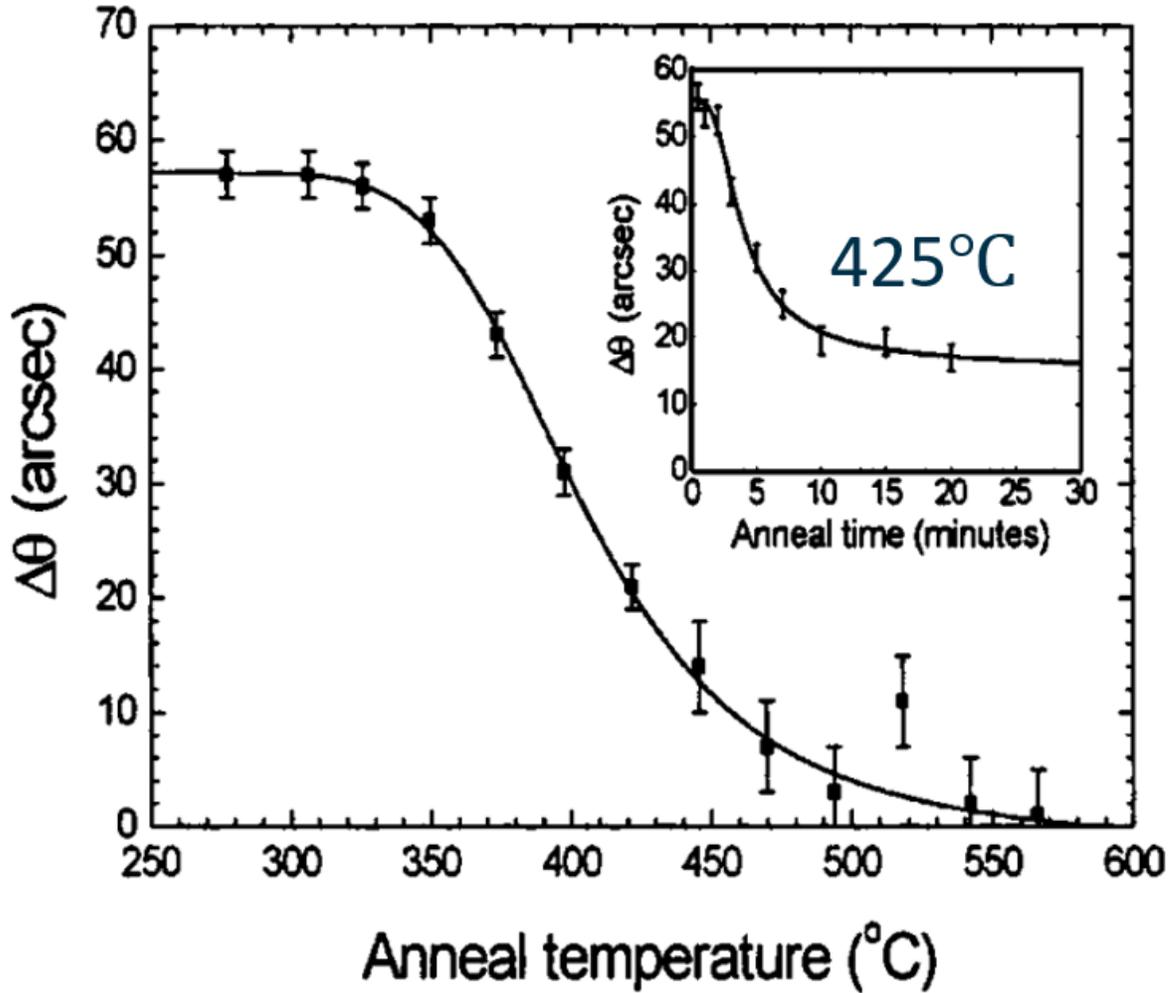


Рисунок 4. График смещения угла дифракционного пика относительно положения, соответствующего нормальному слою GaAs, в зависимости от температуры и времени отжига [18]

Основные этапы образования и роста преципитатов в LT-GaAs описываются теорией фазовых переходов [19–21]. При формировании новой фазы за счет диффузионных процессов, различают две стадии. Первая из них – случайное формирование зародышей и их первоначальный рост за счет неравновесного материала, растворенного в матрице. Следующая стадия начинается тогда, когда зерна новой фазы имеют макроскопический размер, а величина пресыщения матрицы пренебрежимо мала. В этом случае средний размер преципитата продолжает расти, но

уже за счет более мелких зародышей. Этот механизм называется коалесценцией. При этом возникновение новых зародышей за счет флуктуаций исключено.

Образование зародышей в любой метастабильной фазе является вероятностным процессом. За счет флуктуаций вещество новой фазы периодически собирается в скопления внутри матрицы – зародыши. Если фаза матрицы является стабильной, то формирование зародышей не будет энергетически выгодным, что приведет к их последующем распаду. В ином случае зародыши, при достаточных размерах, продолжат расти, становясь центрами образования новой фазы. Из-за того, что процесс имеет вероятностную природу, массовому выпадению растворенного вещества предшествует инкубационный период, во время которого концентрация зародышей критического размера выходит на стационарный уровень [21].

Формирование новой фазы сопровождается появлением границы раздела, что увеличивает энергию системы. Чтобы этот процесс стал энергетически выгодным, необходимо, чтобы размер зародыша, появившегося в результате флуктуации, был больше некоторого минимального размера, называемого критическим [21–23]:

$$r^* = \frac{2\sigma v_a}{kT \ln S}, \quad (1)$$

где σ – поверхностное (в нашем случае межфазное) натяжение, v_a – атомный объем, S – пересыщение. Все компоненты являются в той или иной степени постоянными величинами, кроме пересыщения. И именно оно будет определять развитие новой фазы с течением времени. Ключевым для этого этапа критерием является относительно малый общий объем всех зародышей. Таким образом, их рост слабо отражается на пересыщении основной фазы. Это ведет к тому, что рост каждого отдельного зародыша не зависит от других, при этом появление новых зародышей все также происходит за счет флуктуаций. При этом будут образовываться и кластеры радиусом меньше критического, но со временем такие объекты будут распадаться, так как их существование энергетически невыгодно. На данном этапе концентрация

частиц новой фазы и их средний объем увеличивается, при этом пересыщение матрицы остается практически постоянным.

С ростом количества зародышей и их размера настанет момент, когда общая доля вещества, заключенная в частицах новой фазы, станет сравнима с долей вещества, растворенной в матрице. В этот момент наступает переходная стадия. Вероятность образования зародышей за счет флуктуаций на этом этапе начинает уменьшаться, а концентрация частиц остается примерно на одном уровне, но средний размер частиц новой фазы все равно растет за счет остаточного пересыщения матрицы, если их размер больше критического.

В тот момент, когда пересыщение раствора становится настолько малым, что образование зародышей за счет флуктуаций практически невозможно из-за большого критического радиуса, механизм роста преципитатов существенно меняется. Таким образом, пересыщение со временем будет падать, что приведет к увеличению критического радиуса. В таких условиях радиус части наименьших, но ранее стабильных частиц будет меньше критического, из-за чего они начнут растворяться. Описанный процесс поглощения малых частиц большими называется коалесценцией или Оствальдовским созреванием и является ключевым механизмом роста среднего размера преципитата на втором этапе. При этом максимальный размер преципитата ограничен только геометрическими размерами основной фазы и величиной начального пересыщения. Для данного этапа характерно уменьшение концентрации частиц второй фазы и, соответственно, увеличение их среднего размера. При этом пересыщение матрицы близко к единице.

1.1.3 Кристаллическая структура преципитатов в LT-GaAs

Claveriet A. и Liliental-Weber Z. одни из первых провели подробный анализ внутренней структуры преципитатов мышьяка в LT-GaAs [24,25]. В рамках данных работ было определено, что преципитаты мышьяка размером 5-20 нанометров в

LT-GaAs имеют гексагональную структуру. При этом сама решетка преципитата имеет несколько вариантов ориентаций относительно матрицы. Это связано с тем, что матрица имеет ГЦК структуру, в которой имеется инверсионная ось симметрии четвертого порядка, в результате чего решетка имеет возможность встроиться в матрицу арсенида галлия четырьмя эквивалентными способами. В общем случае все варианты описываются следующей записью в гексагональной установке:

$$(0003)_p \parallel \{\bar{1}1\bar{1}\}_m \text{ и } \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m,$$

где запись (xxxx) – обозначает конкретную плоскость, {xxxx} – семейство эквивалентных плоскостей, <xxxx> - семейство эквивалентных направлений; индекс p обозначает плоскости и направления преципитатов, индекс m обозначает плоскости и направления матрицы. Рисунок 5 демонстрирует изображение, полученное в режиме высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) и соответствующую ему картину, полученную с помощью быстрого преобразования Фурье (БПФ).

Дальнейшие работы, например [26], в которых приведено исследование кристаллографии преципитатов мышьяка, уточнили и подтвердили, что наиболее распространенным случаем выпадения новой фазы мышьяка в LT-GaAs является случай, когда преципитат мышьяка имеет именно ромбоэдрическую фазу $R\bar{3}m$ и встроен в матрицу, как $(0003)_p \parallel \{\bar{1}1\bar{1}\}_m$ и $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$.

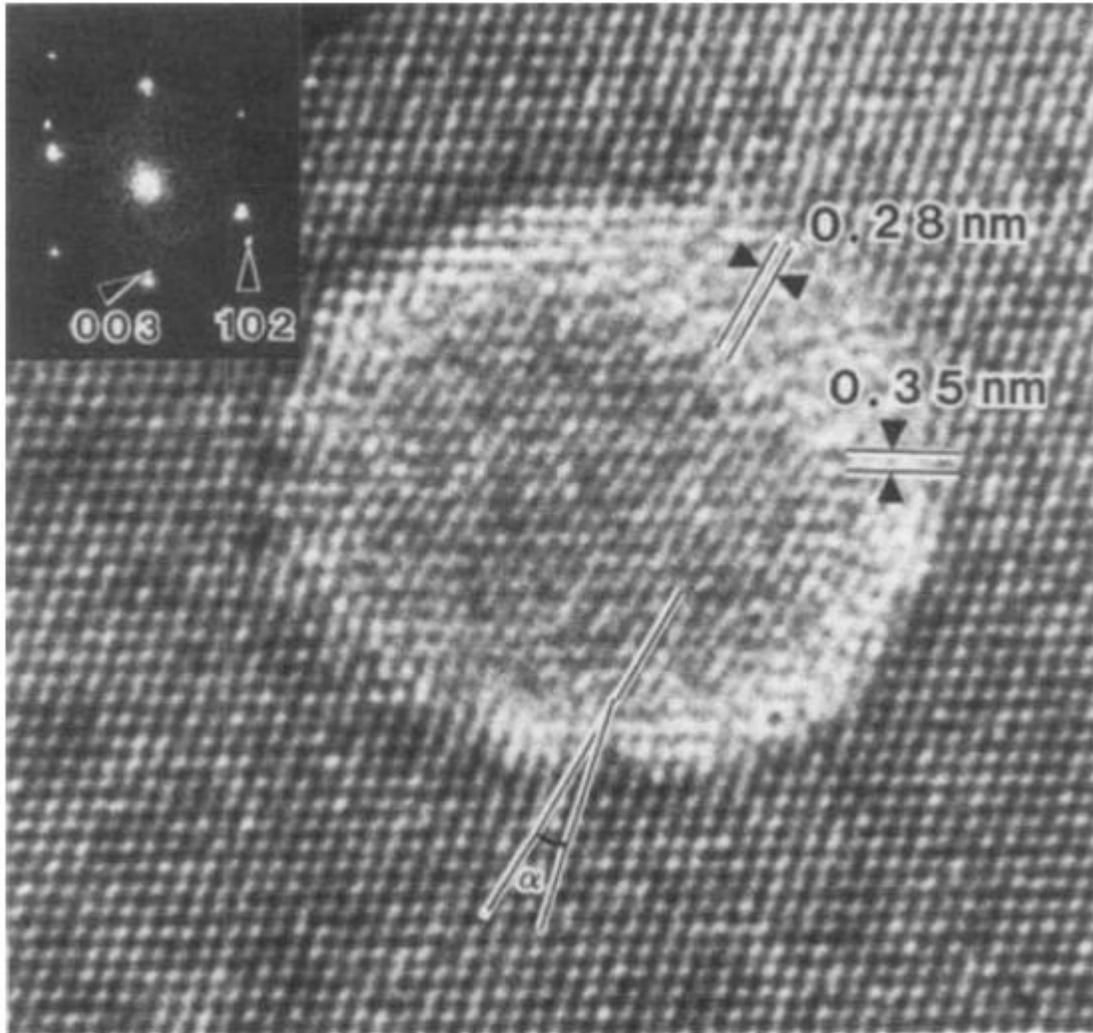


Рисунок 5. ВРЭМ изображение преципитата As и соответствующая ему БПФ-картина, на которых указаны плоскости и их межплоскостные расстояния

На рисунке 6 приведена диаграмма, на которой представлена теоретически рассчитанная зависимость фазы элементов пятой группы от гидростатического давления [27]. Данная диаграмма демонстрирует, что теоретически мышьяк может содержать кубическую фазу $Pm\bar{3}m$ при достаточно высоких давлениях на решетку.

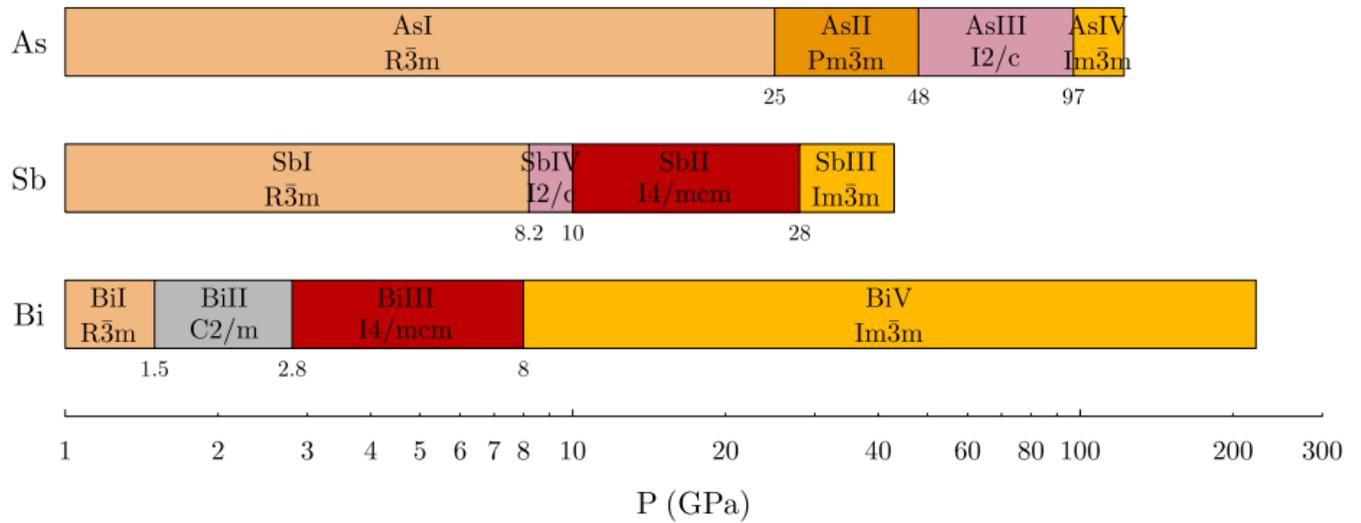


Рисунок 6. Симметрия фаз высокого давления мышьяка (As), сурьмы (Sb) и висмута (Bi) [27]. По оси абсцисс указано давление в гигапаскалях

Также на приведенной диаграмме показаны возможные фазы высокого давления сурьмы и висмута. При этом существование кубической фазы в таких структурах невозможно в случае гидростатического давления.

1.2 Родственные LT-GaAs материалы

Особые свойства, описанные выше, не уникальны именно для LT-GaAs. Исследовались и другие родственные материалы с добавлением в состав других элементов третьей и пятой группы, которые также меняли свойства структуры.

В AlGaAs диффузия протекает медленнее, чем в чистом GaAs. Из-за этого слои AlAs могут выступать в роли эффективного диффузионного барьера, ограничивая области распространения избыточного мышьяка и, как следствие, появления преципитатов [28]. Ввиду того, что скорость преципитации напрямую зависит от диффузии, добавление алюминия в LT-GaAs влияет на размеры преципитатов таким образом, что при одинаковых условиях отжига средний размер преципитатов будет ниже в слоях с содержанием алюминия. Межфазная граница преципитатов As с матрицей AlGaAs имеет более высокую энергию, чем с матрицей GaAs [29]. Согласно теории нуклеации преципитатов это увеличивает критический радиус зародыша, а также инкубационный период, что также влияет на размеры преципитатов после отжига. При отжиге двух соседних слоев LT-GaAs и LT-AlGaAs в слое GaAs пересыщение матрицы мышьяком будет понижаться быстрее, чем в AlGaAs. Возникнет градиент пересыщения концентрации, в результате которого избыточный мышьяк в слоях LT-AlGaAs будет диффундировать в слой LT-GaAs, из-за чего возникнут области обеднения и накопления преципитатов, соответственно, рядом с границей раздела [30,31].

Ввиду того, что преципитация – случайный процесс, частицы мышьяка распределены хаотично в низкотемпературном слое. Однако описанный выше эффект позволяет упорядочить расположение преципитатов [29,30]. При формировании узкой квантовой ямы LT-GaAs между слоями LT-AlGaAs преципитаты начнут локализовываться в ней, формируя узкую область с высокой плотностью преципитатов. Напротив, узкий слой LT-AlGaAs между LT-GaAs будет свободен от

преципитатов. Кроме того, толщина квантовых ям ограничивает размеры преципитатов. Пример описанных эффектов продемонстрирован на рисунке 7.

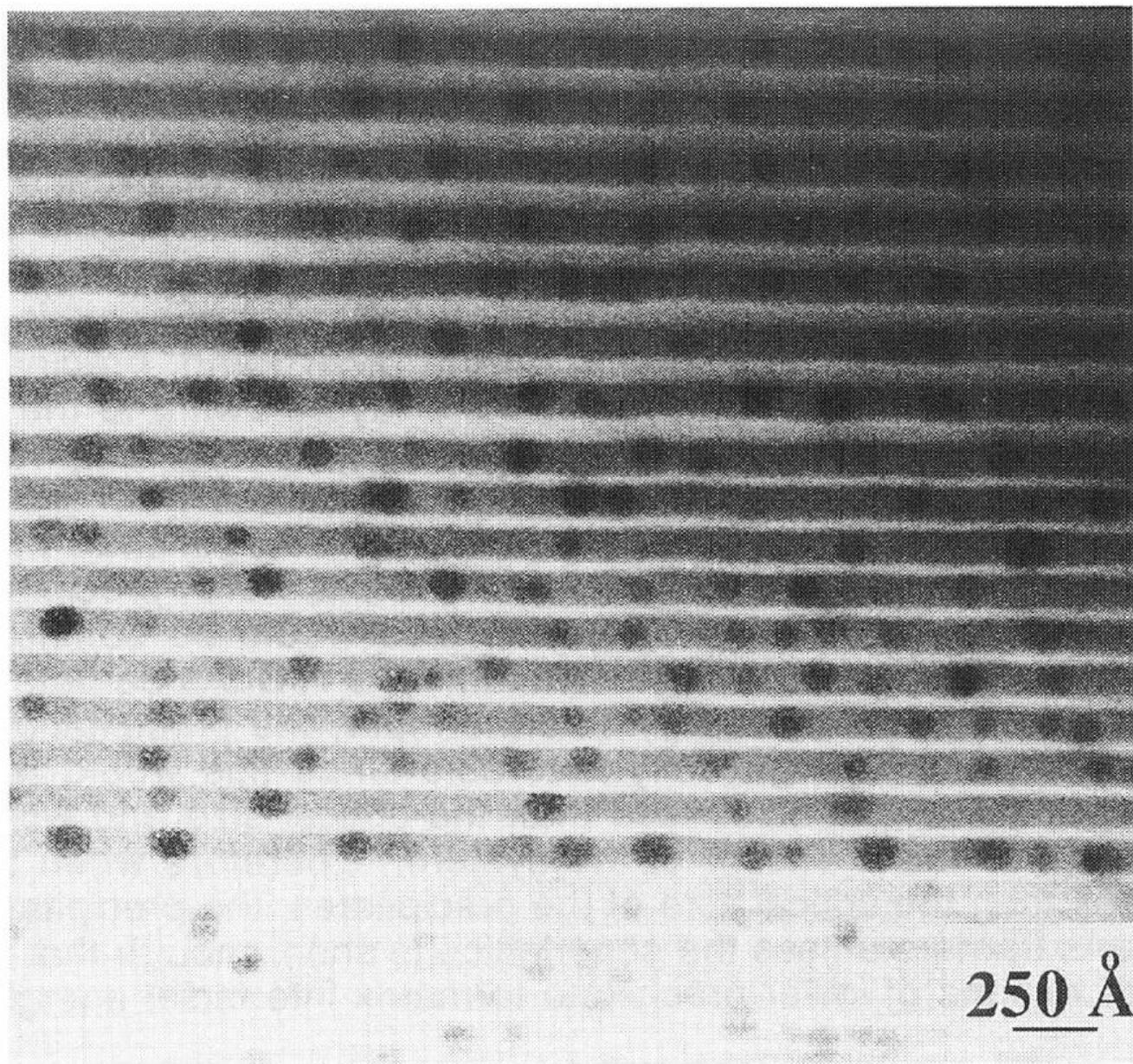


Рисунок 7. ПЭМ изображение преципитатов в сверхрешетке GaAs/AlGaAs [29]

Другим способом упорядочить преципитаты As является дельта-легирование различными примесями, например Si, Be, In [32,33]. В данном случае именно легирование индием имеет преимущество в том, что его можно использовать даже в

случае, если прибор требует легирования матрицы донорами или акцепторами. Упорядочивание с помощью индия имеет свои ограничения, связанные с тем, что скорость роста преципитатов в 2D системах значительно меньше, чем в 3D, в результате чего упорядоченное расположение кластеров может нарушиться [34]. Для преодоления этого ограничения необходимо увеличивать эффективность двумерной преципитации. Например, для этого используют дельта-слои Sb. Так, в работе [26] показано, что средний размер упорядоченных кластеров при дельта-легировании сурьмой выше при аналогичных условиях, чем при легировании индием, а нуклеация частиц начинается при более низкой температуре. Однако это приводит к тому, что сами преципитаты имеют высокую долю содержания сурьмы, так, при дельта-легировании она может достигать 40% [35]. Это значительно влияет на постоянную решетки преципитатов и их энергию взаимодействия с матрицей, что может привести к образованию дислокаций.

Легирование дельта-слоями фосфора, напротив, никак не влияет на структуру преципитатов и их распределение [36,37], однако, существуют свидетельства того, что комплексное использование дельта слоев фосфора и сурьмы позволяет замедлить образование дислокаций, возникающих вследствие наличия дельта-слоев сурьмы, не влияя на сам процесс преципитации [38].

1.3 LT-GaAsSb: получение, свойства

1.3.1 Оптическая экстинкция и, плазмонный резонанс в LT-AlGaAsSb

В работе [39] представлены расчеты оптических свойств метаматериалов на базе GaAs, содержащих массив металлических частиц различного состава. Показано, что массив частиц Ag демонстрирует наиболее выраженный эффект, однако проведенные исследования не позволили обнаружить пик поглощения, связанный с плазмонным резонансом [40]. Исследование структур с массивом частиц As также не позволило установить никаких оптических особенностей [41].

Отсутствие максимумов оптического поглощения в описанных системах объясняется тем, что энергия плазмонного резонанса при участии частиц мышьяка и серебра выше области прозрачности GaAs, из-за чего обнаружить его невозможно. При этом использование других элементов пятой группы, таких как сурьма, позволяет обнаружить резонансное оптическое поглощение [42,43]. В связи с этим LT-GaAs, включающий преципитаты с содержанием сурьмы AsSb, вызывает интерес, так как проявляет принципиально новые для LT систем свойства, полезные для разработки новых приборов.

Оптические свойства полупроводниковой матрицы GaAs принципиально отличаются от оптических свойств металлических частиц AsSb. Поэтому наличие металлических частиц значительно меняет оптические свойства структуры, вплоть до появления резонансных эффектов. Ввиду того, что размеры преципитатов и расстояния между ними на несколько порядков меньше длины волны видимого спектра, оптические свойства структуры типа LT-GaAs описываются в рамках приближения эффективной среды. Учитывая, что объемная доля преципитатов значительно меньше, чем матрицы, для описания пользуются уравнением Максвелла-Гарнетта:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_s}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_s} = f \left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_s}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_s} \right), \quad (2)$$

где ε_{eff} – диэлектрическая проницаемость эффективной среды, а ε_s и ε_m – диэлектрическая проницаемость преципитата и матрицы, соответственно. При этом, если действительная часть выражения $(\varepsilon_m + 2\varepsilon_s)$, находящаяся в знаменателе аргумента функции, будет равна нулю, возникнет резонанс Фрелиха. В спектре отражения возникнут особенности, связанные с поглощением света поверхностными плазмонами в нановключениях.

Другая оптическая особенность низкотемпературных структур – поглощение света, связанная с наличием антиструктурных дефектов [10,41]. На рисунке 8 продемонстрировано как меняется поглощение света при различных температурах отжига в образце LT-GaAs, включающего дельта-слои сурьмы. Как видно, при повышении температуры отжига коэффициент поглощения падает до своего минимума при температурах выше 500 °С. Такое поведение связано с тем, что высокая температура отжига активирует диффузию, из-за чего избыточный мышьяк, содержащийся в основном в виде антиструктурных дефектов, начинает собираться в преципитаты, в результате чего их изначально высокая концентрация понижается. При этом, на этом же рисунке видно, что поглощение при энергиях выше одного эВ продолжает расти, несмотря на температуру отжига, при которой весь избыточный мышьяк уже содержится в виде преципитатов. Это явление связывается с проявлением плазмонного резонанса, максимум которого приходится на энергии выше ширины запрещенной зоны.

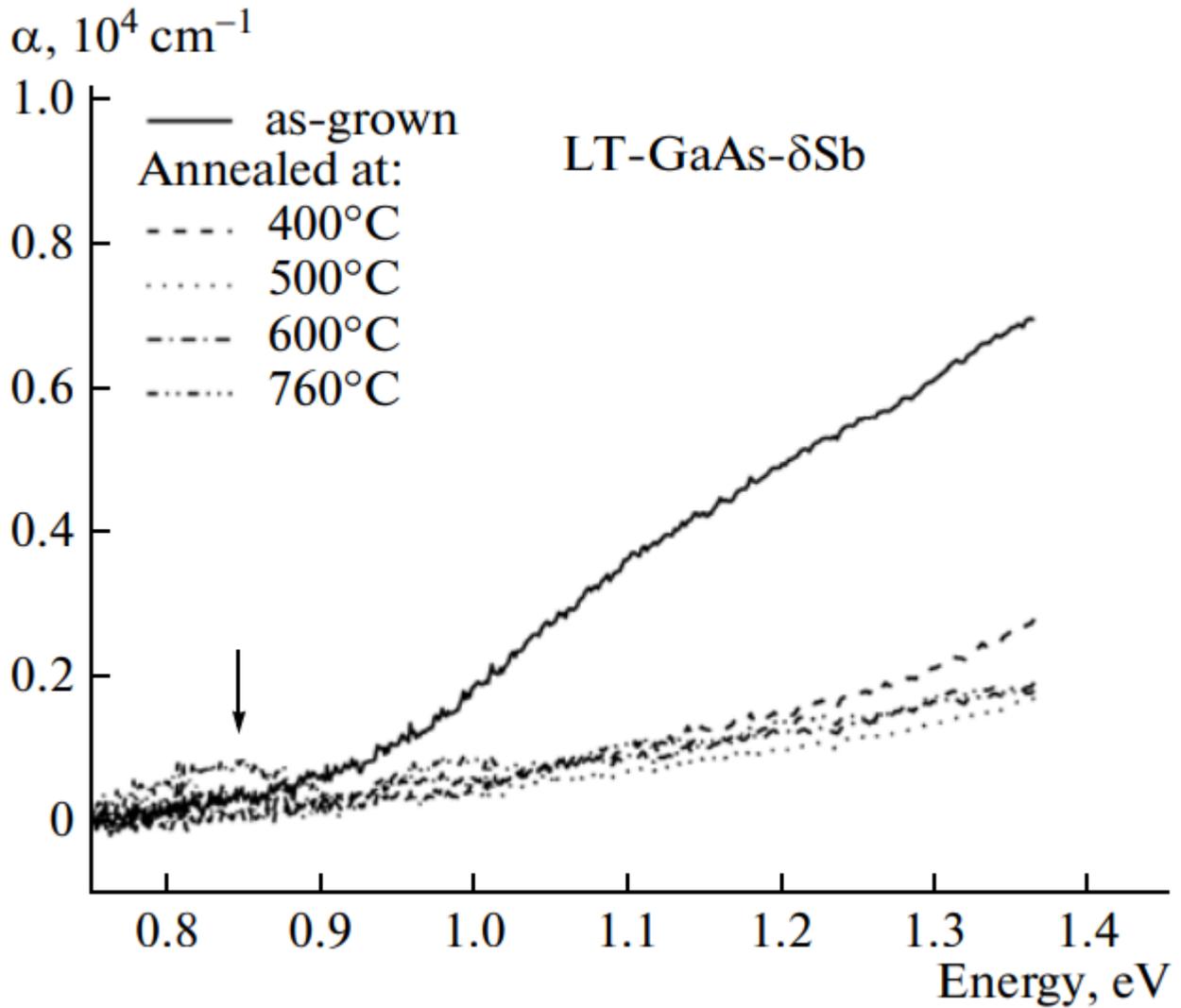


Рисунок 8. Зависимость коэффициента поглощения в структуре LT-GaAs с дельта слоями Sb от энергии при различных температурах отжига [41]

1.3.2 Отличительные кристаллические особенности структур с содержанием сурьмы

Получение структур с массивом сурьмосодержащих металлических частиц практически идентично росту LT-GaAs. Единственным важным отличием является добавление такого потока Sb, чтобы в результате ее молярная доля была примерно равна 1-3 процентам [42,44]. Измеренная концентрация антиструктурных дефектов в таких структурах $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что близко к показателям чистого LT-GaAs. Содержание сурьмы в получающихся таким образом преципитатах значительно превышает

соотношение Sb/As в исходной матрице и по некоторым оценкам достигает 90%, что определяет обнаруженные оптические особенности. Как было сказано ранее, относительно высокое содержание сурьмы – до 40%, в преципитатах AsSb также получается при дельта-легировании сурьмой [35].

Формирование преципитатов сурьмы сопряжено с появлением дислокационных петель, пример которых приведен на рисунке 9, что не характерно для систем чистого LT-GaAs.

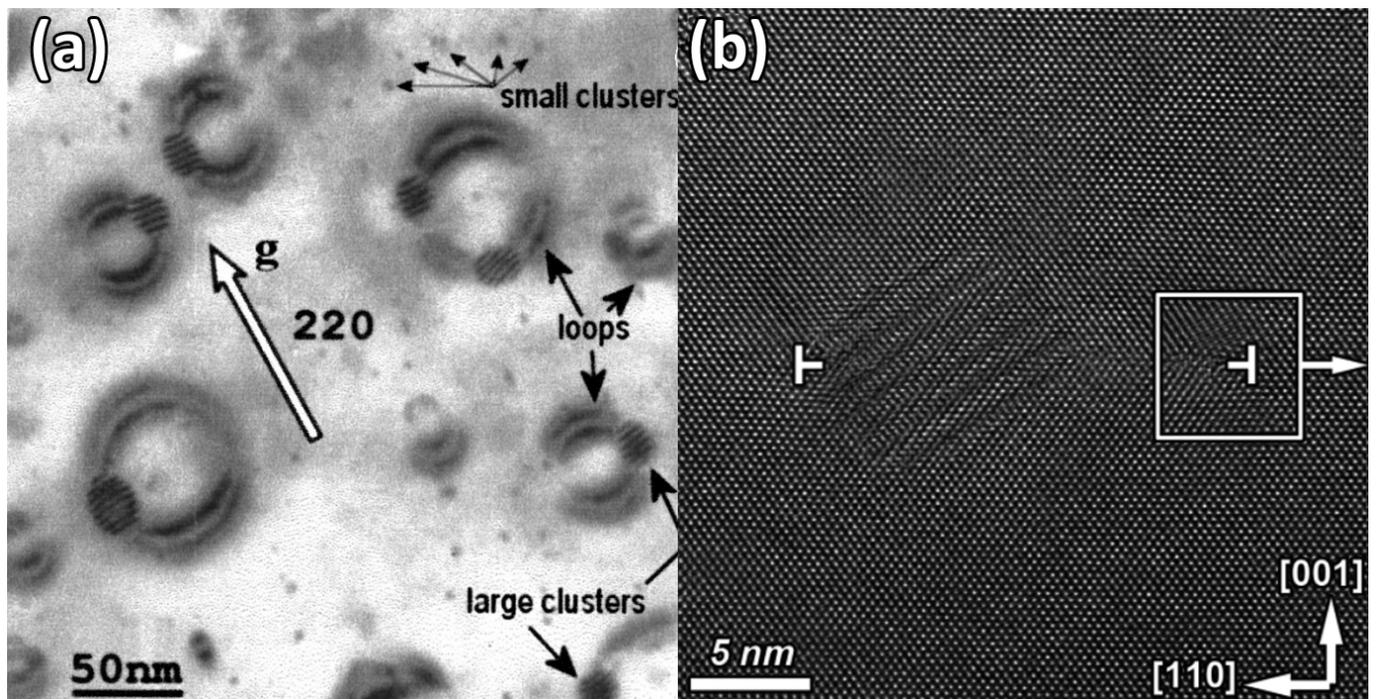


Рисунок 9. Дислокационные петли от преципитатов AsSb в (a) планарном сечении [35] и (b) в ВРЭМ [44]

Практически всегда связанные с преципитатами AsSb дислокационные петли лежат в плоскости (100) матрицы вне зависимости от того, сформирован преципитат путем дельта-легирования или в результате обычного роста. Само расположение петли в матрице относительно преципитата не случайно. Если провести от точки касания преципитата с дислокацией диаметр, то он будет лежать вдоль одного из направлений типа $\langle 110 \rangle$. Вектор Бюргерса у этих дефектов равен параметру решетки

арсенида галлия. На рисунке 10 представлено схематичное изображение дислокационной петли.

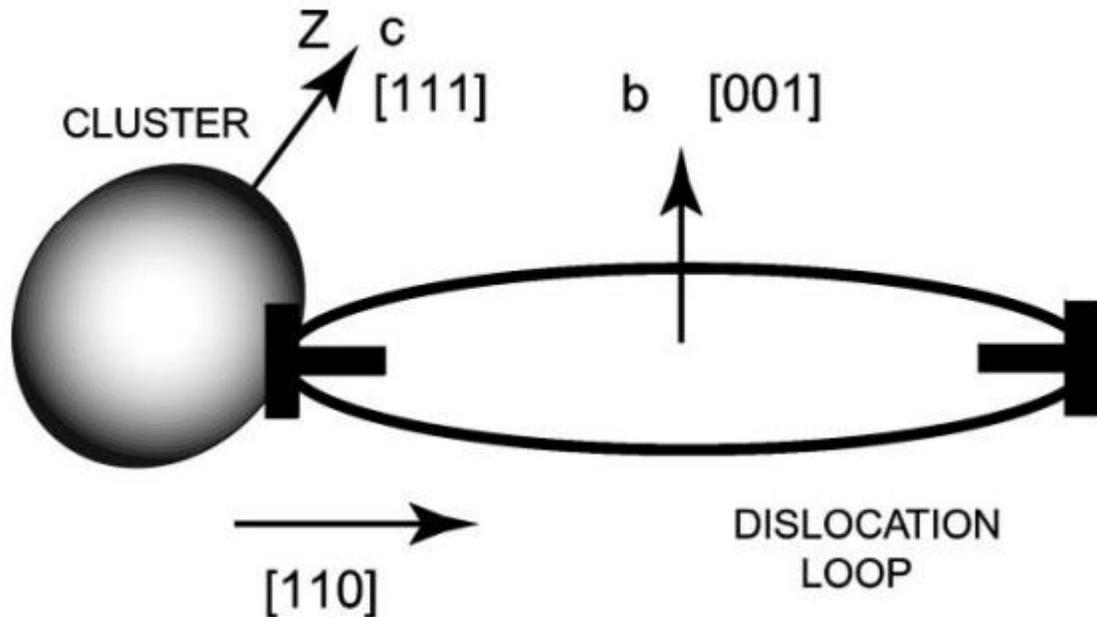


Рисунок 10. Схематичное изображение преципитата с дислокационной петлей [35]

Не все преципитаты имеют петлю. При этом, согласно экспериментальным данным, размер петли зависит от размера преципитата. Он зависит от упругой энергии преципитата, энергии дислокационной петли и энергии взаимодействия между включением и дислокационной петлей. Согласно расчетам данных величин, приведенных в [44], для преципитата $As_{0.1}Sb_{0.9}$ формирование дислокационной петли становится энергетически выгодным при размере больше 8.5 нанометров. Упругая энергия преципитата определяется несоответствием объемов элементарной ячейки матрицы и преципитата. В случае преципитатов As это несоответствие мало, в то время как наличие сурьмы увеличивает объем элементарной ячейки преципитата. Приведенный механизм объясняет отсутствие дислокационных петель в структурах LT-GaAs.

1.3.3 Внутренняя структура преципитатов с содержанием сурьмы

Внутренняя структура преципитатов Sb изучена значительно слабее, чем преципитаты As. В большинстве источников указывается, что преципитаты AsSb имеют ромбоэдрическую фазу с ориентационными соотношениями [26,44]:

$$(0003)_p \parallel \{\bar{1}1\bar{1}\}_m \text{ и } \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle \bar{1}10 \rangle_m,$$

как при объемном росте преципитатов, так и при легировании дельта-слоями, что полностью аналогично преципитатам As в LT-GaAs. Это подтверждается дифракционными картинками, а также результатами ВРЭМ. Пример такого объекта приведен на рисунке 11. Как и преципитаты As, преципитаты Sb могут быть обнаружены в 4 эквивалентных положениях, что обусловлено осью симметрии 4 порядка в решетке ГЦК. Таким образом, в поперечном сечении $\{110\}$ образца будут видны четыре различных проекции данной ориентации. Одна из таких проекций изображена на рисунке 11, вторая выглядит аналогично, если отразить преципитат в плоскости (001). Третья выглядит так же, как на рисунке 5, а четвертую можно получить путем ее отражения относительно [001]. Таким образом, все преципитаты ромбоэдрической фазы с описанными выше ориентационными соотношениями будут иметь вид, практически идентичный этим четырем проекциям. Меняться могут только размеры, форма, наклон плоскостей в пределах нескольких градусов из-за возникающих напряжений, а также межплоскостное расстояние, в случае преципитатов AsSb с различной долей составляющих компонентов.

Однако, в работах [26,45], помимо приведенных выше изображений преципитатов, которых большинство, упомянуто о наличии объектов, фазу и ориентационные соотношения с матрицей которых определить не удалось. Пример таких объектов приведен на рисунке 12. Кристаллическая решетка определяет оптические параметры среды, поэтому важно понимать, меняется ли кристаллическая

структура таких преципитатов и, если меняется, то при каких условиях, так как от этого напрямую зависят параметры плазмонного резонанса.

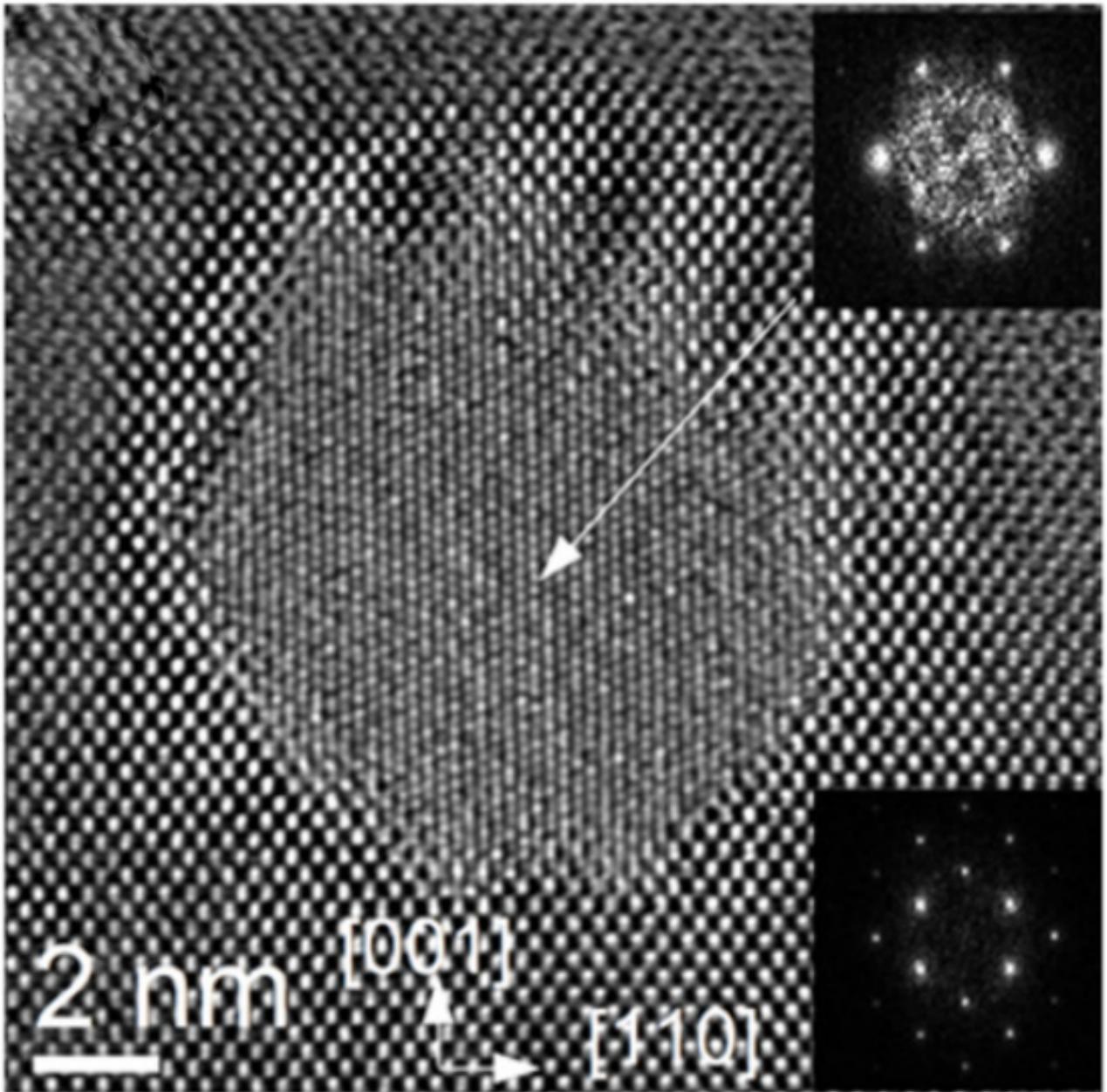


Рисунок 11. ВРЭМ – изображение преципитата AsSb и картины БПФ от преципитата (вверху) и матрицы (внизу) [44]

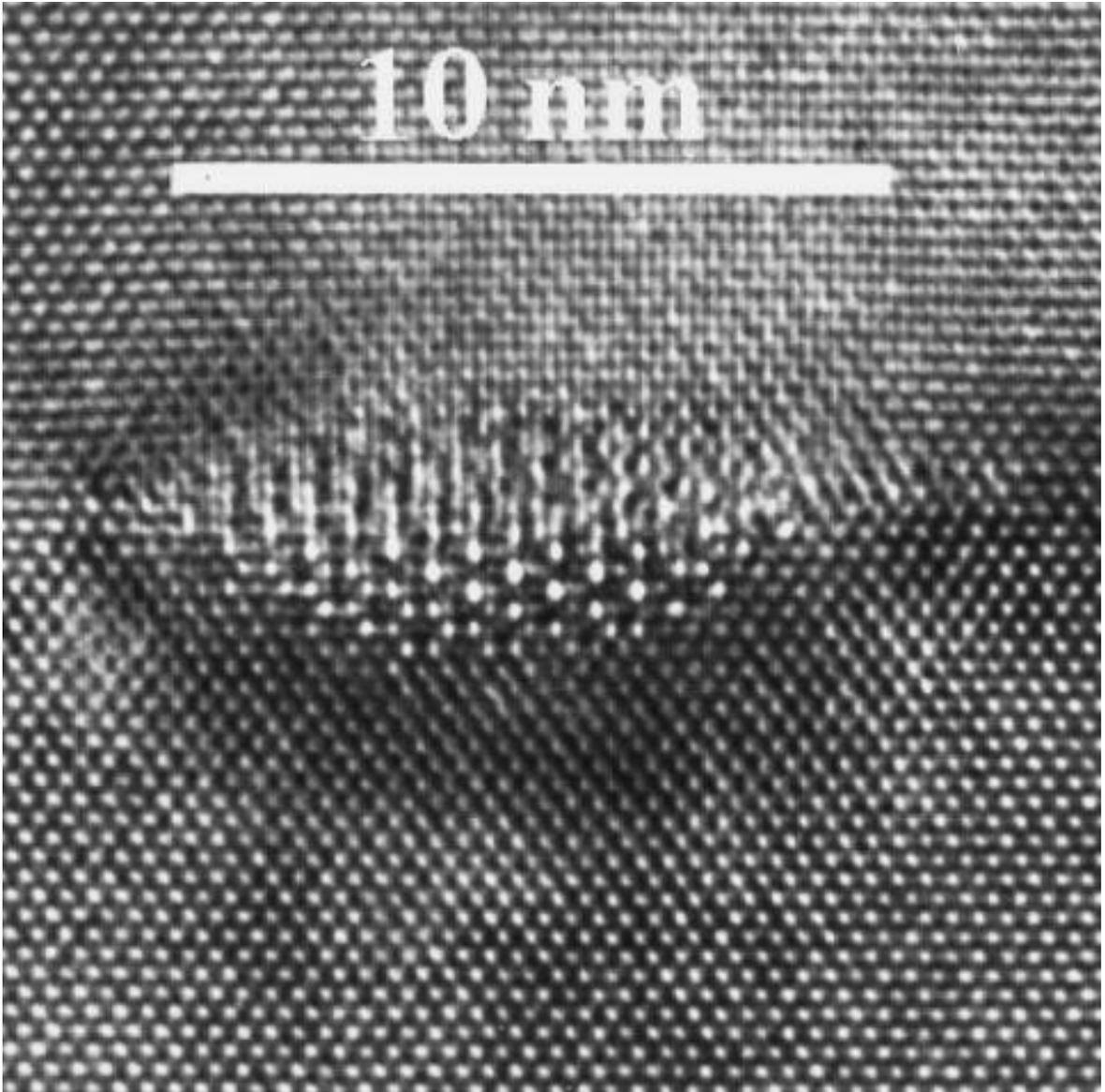


Рисунок 12. ВРЭМ изображение преципитата AsSb с неопознанной фазой и ориентационными соотношениями [26]

Глава 2. Методы

В данной главе приведено описание метода получения LT-GaAsSb с помощью МПЭ, а также описание исследования и характеристики таких структур методом ПЭМ, включая подготовку образцов. Также в главе приведено описание метода определения оптической экстинкции.

2.1 Получение LT-GaAsSb методом МПЭ

Молекулярно-пучковая эпитаксия (МПЭ) – метод получения микро- и наноструктур с атомарно гладкими гетерограницами путем эпитаксиального роста в высоком вакууме. Широко используется при производстве полупроводниковых приборов, а также считается одной из главных методик в развитии нанотехнологий [46]. Технология позволяет выращивать гетероструктуры с заранее заданными параметрами, такими, как толщина, вплоть до монослоев, состав, легирование и другие. Также, одним из главных преимуществ данной методики является возможность создавать структуры с многоатомно гладкими границами/поверхности. Кроме того, особенности ростового процесса позволяют использовать различные методики для контроля процесса роста, включая, дифракцию быстрых электронов, масс-спектрометрию и другие.

Ниже представлена принципиальная схема установки МПЭ (Рисунок 13). МПЭ – высокотехнологичная форма термического напыления [47]. На подложку (1), установленную на вращающийся держатель (2), который, в свою очередь, нагревает ее из молекулярных источников (3) направлен поток частиц, которые оседают на ней, формируя кристаллическую структуру. Благодаря низкому давлению (до 10^{-8} Па) испаряемые из источников частицы распространяются практически по прямой. Количество, тип и состав источников варьируются в зависимости от задачи. Процесс роста отслеживается, как правило, несколькими способами, самым частым из которых является дифракция быстрых электронов (ДБЭО) – метод, который присутствует практически в каждой установке МПЭ. Из электронной пушки (4) под скользящим

углом ($1-5^\circ$) падает пучок электронов, который после взаимодействия с поверхностью образца отражается на детектор (5). Это позволяет контролировать различные параметры роста структуры *in-situ*, в том числе кристалличность и чистоту подложки.

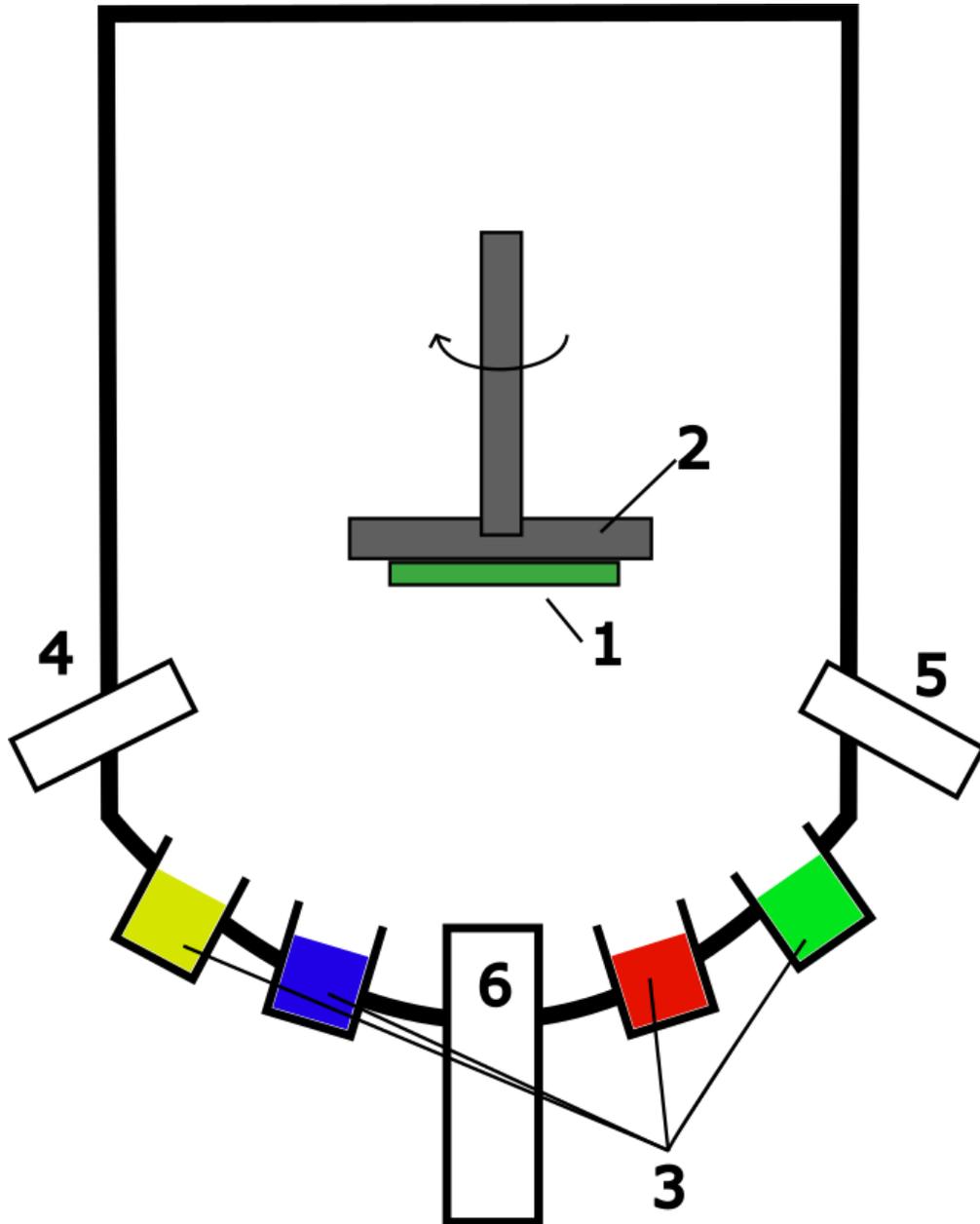


Рисунок 13 - Принципиальная схема установки молекулярно-пучковой эпитаксии

Также часто в установках используется масс-спектрометр (6) в основном для изучения кинетики адсорбции и десорбции атомов на поверхности структуры[48].

Арсенид галлия является одним из самых популярных полупроводников, который выращивается в установках этого типа [49]. Оптимальной для роста GaAs температурой роста считается 580-600°C [50,51]. Это связано с кинетикой атомов мышьяка и галлия на подложке GaAs [52], так как при достаточно высокой температуре адатомы, мигрируя на поверхности, успевают занять оптимальное положение в кристаллической решетке. Также важным параметром роста является соотношение потоков (ВЕР) As/Ga равное 15-20 [53]. При понижении ростовой температуры до 350-150 °С и поддержании примерно того же соотношения ВЕР As/Ga поток As становится избыточным, что приводит к захвату в растущий слой лишних атомов As его нестехиометричному росту слоя. В результате получается пресыщенный мышьяком слой GaAs, при отжиге которого возникают преципитаты. Если необходимо получить преципитаты с высоким содержанием Sb, во время роста добавляется также поток сурьмы, величина которого устанавливается таким образом, чтобы в получившемся в итоге твердом растворе доля сурьмы была несколько процентов. Этого оказывается достаточно для того, чтобы после отжига в составе преципитатов превалировала сурьма [44].

Концептуально, рост LT-GaAs и LT-GaAsSb отличается минимально. В технологии роста можно выделить несколько этапов [44]:

1. Подготовка ростовой поверхности. Поверхность подложки очищается от окислов и защитных пленок, после чего при оптимальной температуре и соотношении потоков выращивается буферный эпитаксиальный слой GaAs порядка нескольких сотен нанометров.
2. Рост низкотемпературных слоев. В начале данного этапа рост останавливается путем перекрытия потока Ga, после чего температура подложки понижается до соответствующей низкотемпературному росту (до 250 °С и менее), после чего продолжается рост.

3. Рост защитных слоев. Так как выращенную структуру планируется отжигать, избыточный мышьяк может улетучиться из приповерхностного слоя во время этого процесса. Для того, чтобы избежать этого, на поверхности низкотемпературного слоя выращивается диффузионный барьер, например, слой AlAs, нанометровой толщины. Из-за того, что он химически активный и быстро окисляется, его закрывают слоем GaAs толщиной в несколько нм.

Во время выращивания низкотемпературных слоев особенно важно следить за состоянием поверхности, что в основном делают с помощью ДБЭО. Это связано с тем, что создание таких структур подвержено огрублению поверхности роста из-за рассогласования за счет избыточного мышьяка кристаллической решетки, обусловленного подавлением миграции адатомов [54,55]. На рисунке 14 представлена зависимость критической толщины эпитаксиального слоя GaAs от температуры роста. Критическая толщина резко падает при температуре роста ниже 220 °С, что налагает ограничения на потенциальные применения низкотемпературных структур. Эта проблема еще более выражена в структурах LT-GaAsSb, так как добавление сурьмы еще больше увеличивает рассогласование низкотемпературных слоев с подложкой.

Для преодоления этого ограничения и восстановления ростовой поверхности используют метод, который в дальнейшем для краткости будет называться промежуточным нагревом [56,57]. При огрублении поверхности, сопровождающимся появлением диффузного рассеяния при мониторинге ДБЭО, рост останавливается путем перекрытия потока галлия. Далее, температура подложки повышается на величину, порядка нескольких сотен °С и удерживается до тех пор, пока поверхность не восстановится. Длительность такого нагрева, как правило, не превышает 10 минут. Затем температура подложки понижается обратно, после чего продолжается рост. Таким образом, возможно получать низкотемпературные слои толщиной до 1 мкм.

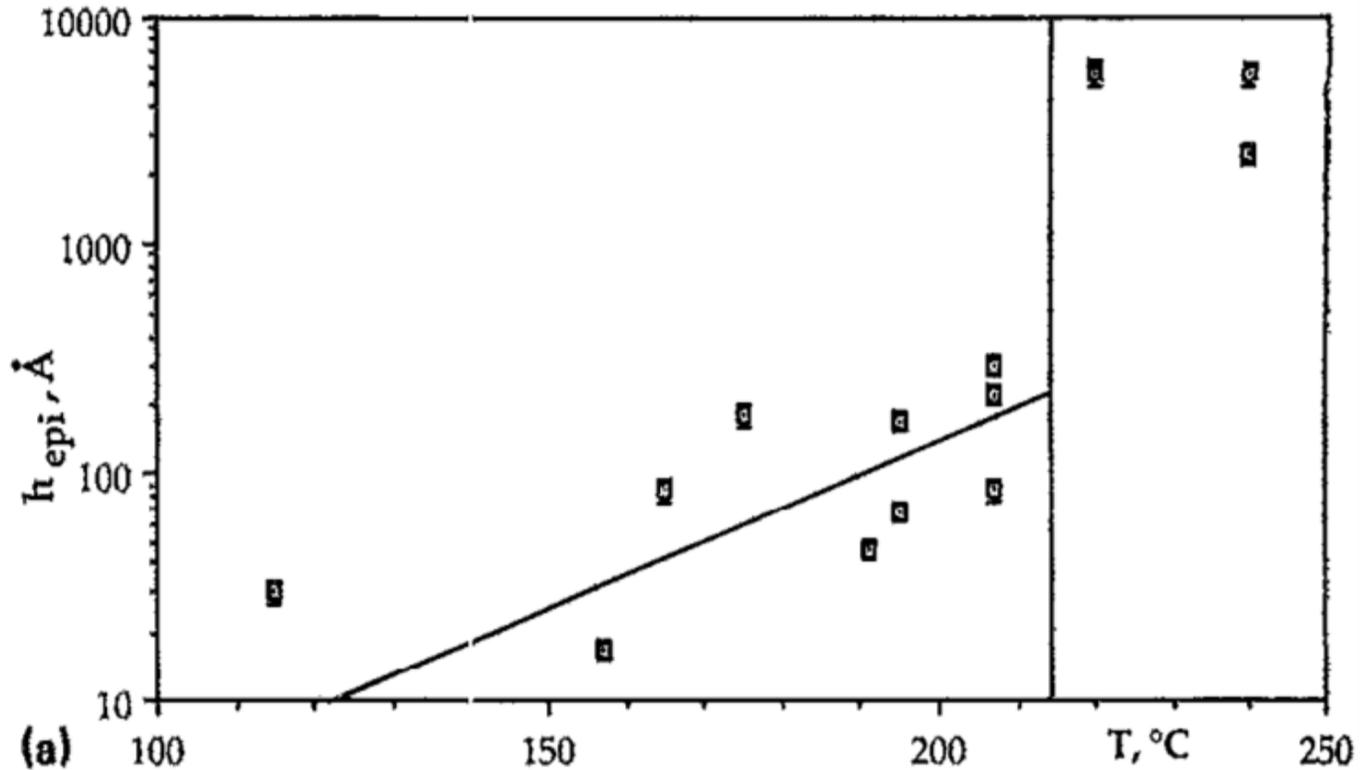


Рисунок 14. Зависимость критической толщины эпитаксиального слоя от температуры подложки во время роста [55]

Негативной стороной этого метода является то, что слишком высокие температуры промежуточного нагрева могут активировать диффузию и спровоцировать преждевременную преципитацию, что с точки зрения контроля технологических процессов не является желательным. Активация диффузии в LT-GaAs происходит при температуре выше 300 °C (Рисунок 4). Таким образом, существует диапазон температур (230-300 °C), при которых, предполагается, влияние промежуточного нагрева на преципитацию пренебрежимо мало.

При отжиге возникает риск испарения нанометрового защитного слоя GaAs, что в свою очередь может привести к окислению диффузионного барьера AlAs. Для того, чтобы минимизировать этот эффект, образцы отжигают в вакуумной камере под избыточным давлением мышьяка.

2.2 Просвечивающая электронная микроскопия

2.2.1 Приготовление электронно-прозрачных образцов для ПЭМ

Для подготовки структур типа LT-(AL)GaAs(Sb) использовалась стандартная методика подготовки ламели [58,59] с использованием шлифовки-полировки и последующим ионным распылением. Методика позволила подготавливать образцы в планарной и поперечной геометриях, что важно при исследовании кристаллической структуры преципитатов. Последовательность подготовки образцов в различных геометриях схематично показана на рисунке 15. Желтым цветом обозначен слой, серым – подложка. Также на нем схематично показан медный диск, который является держателем для образцов и представляет собой металлический круг диаметром 3 мм с отверстием по центру, которое может меняться, как диаметром, так и формой. Размеры этого диска являются стандартом, от которого отталкиваются при подготовке образцов.

Подготовка образцов в планарной геометрии происходила следующим образом. Из пластины вырезался квадратный кусок образца, со стороной около двух миллиметров. Далее путем шлифовки со стороны подложки толщина образцов уменьшалась до размеров порядка десяти микрон, после чего поверхность полировалась до тех пор, пока не стала визуально гладкой. Гладкость поверхности важна для равномерного распыления материала. Процесс шлифовки и полировки производился на установке Multiprep 200mm. На следующей стадии образцы распылялись ионами аргона с энергией 4 кВ в установке Gatan Duomill 600 под углом 7° к поверхности. Во время распыления образцы вращались вокруг оси, перпендикулярной к его поверхности. Процесс продолжался до образования перфорации, после чего образцы в этой же установке в течение 5-10 минут подвергались финишной обработке ионами под углом 10° и энергией 2 кВ.

Для подготовки образцов в поперечном сечении из пластины вырезались две полоски, после чего склеивались эпоксидным клеем таким образом, чтобы

выращенные слои располагались «лицом» друг к другу. Примерные габариты двух склеенных полосок были примерно 2x2x4 мм. Далее они нарезались на квадратные куски толщиной около 1 мм, после чего с двух сторон шлифовались до толщины 10-20 мкм. Далее обе поверхности полировались до того момента, пока поверхность не становилась визуально гладкой. Процесс шлифовки и полировки производился на установке Multiprep 200mm. Далее образцы наклеивались на медные диски таким образом, чтобы клейка находилась по центру отверстия в диске, после чего образцы подвергались одновременно с двух сторон распылению ионами аргона с энергией 4 кВ в установке Gatan Duomill 600 под углом 7° к поверхности. Во время распыления образцы вращались вокруг оси, перпендикулярной к его поверхности. Процесс продолжался до образования перфорации, после чего образцы в этой же установке в течении 5-10 минут подвергались финишной двусторонней обработке ионами аргона под углом 10° и энергией 2 кВ.

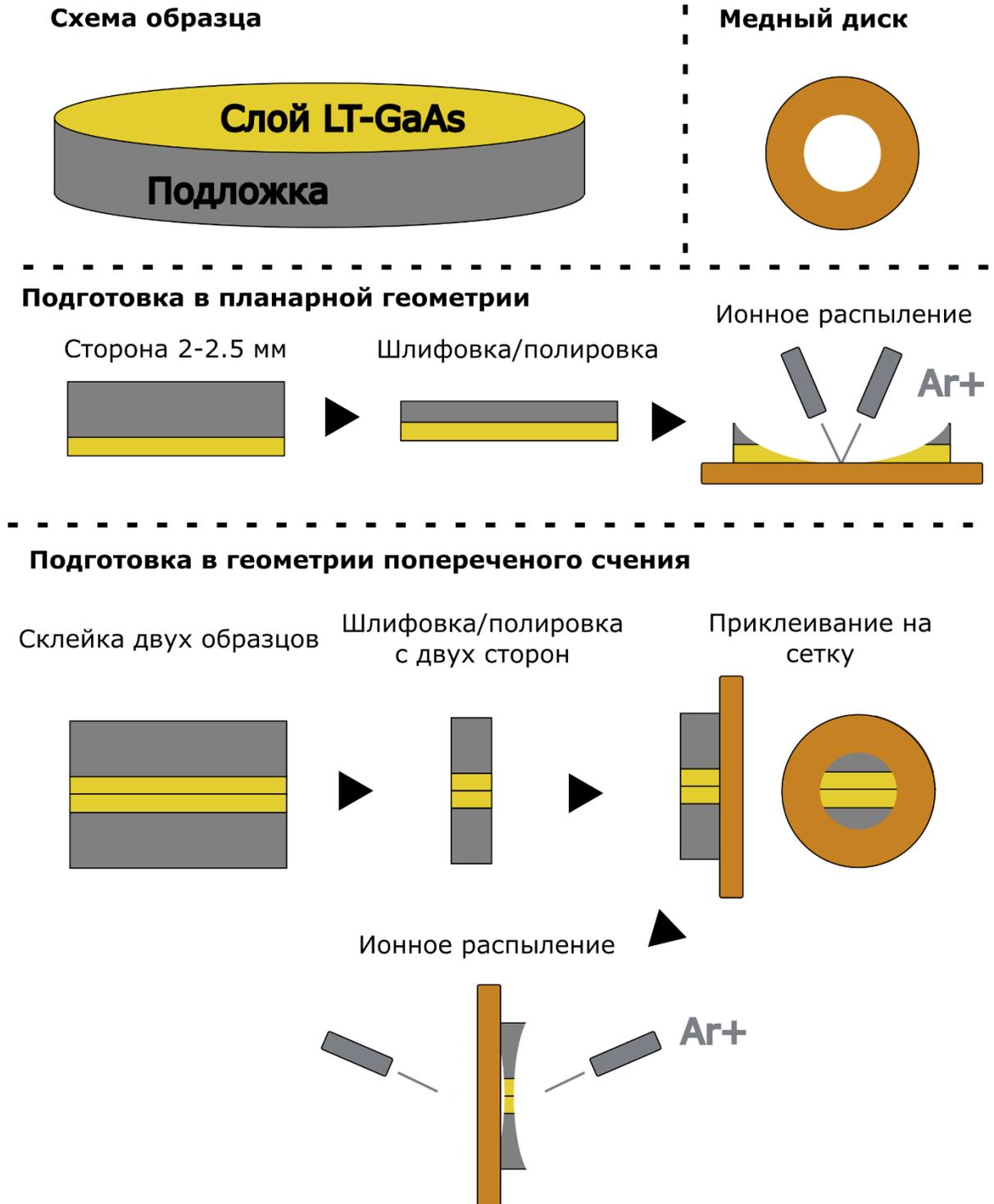


Рисунок 15. Методика подготовки образцов в планарной геометрии и в геометрии поперечного сечения с использованием шлифовки-полировки с последующим ионным распылением.

2.2.2 Формирование изображения с дифракционным и фазовым контрастом

Основным методом исследования структур в данной работе является просвечивающая электронная микроскопия. Большинство результатов было извлечено из полученных экспериментально микроскопических изображений и картин дифракции, которые формируются за счет взаимодействия электронов с материалом образца и оптической системы микроскопа. В зависимости от ее конфигурации получают изображения, несущие в себе различную информацию, за счет чего с помощью одного микроскопа можно получить широкий спектр данных. Оптическая схема электронного микроскопа представлена на рисунке 16.

Электронный пучок, формируемый пушкой, коллимируется и направляется оптической системой на определенную область образца. Проходя через образец, пучок электронов взаимодействует с ним, после чего продолжает свое распространение через оптическую систему по направлению к экрану. При взаимодействии электронного пучка с образцом происходит его рассеяние на кристаллической решетке, которое может быть, как упругим, так и неупругим. Нерассеянные электроны образуют первичный пучок, а упруго рассеянные – дифрагированный. Пройдя через образец, пучки фокусируются объективной линзой в ее фокальной плоскости. Далее они формируют промежуточное изображение, которое в дальнейшем попадает на экран в увеличенном виде, проходя через промежуточную и проекционную систему линз, как показано в левой части рисунка 16. Однако можно изменить оптические параметры этих линз таким образом, чтобы на экран проецировалась задняя фокальная плоскость объективной линзы, где прошедшие пучки максимально сфокусированы. Таким образом, можно получить на экране картину электронной дифракции, сформированную от облучаемого электронами участка образца. Оптический путь электронов для этого случая показан в правой части рисунка 16.

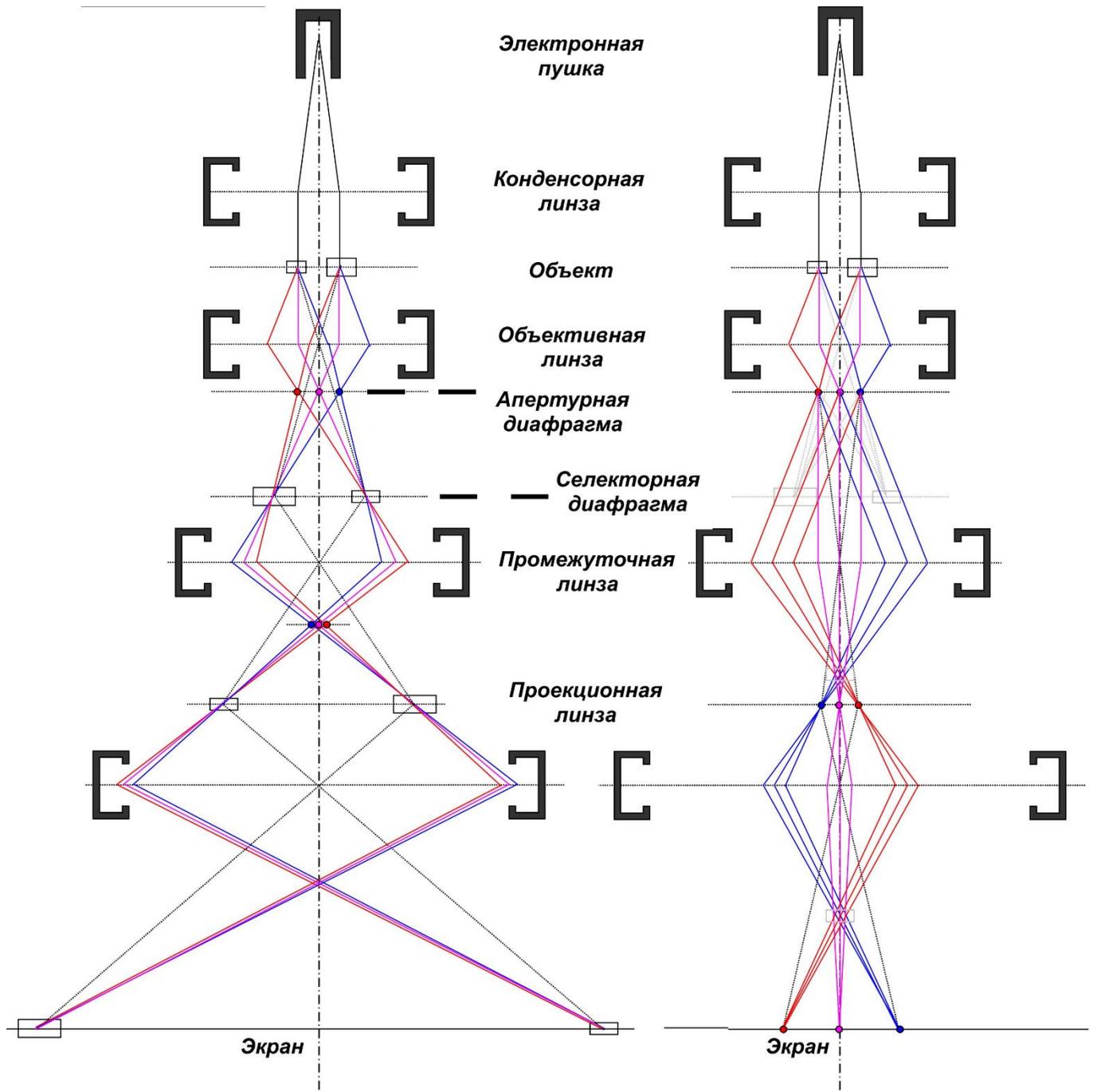


Рисунок 16. Оптическая система электронного микроскопа и ход электронных лучей в режиме изображения (слева) и в режиме дифракции (справа)

В плоскости первого промежуточного изображения находится селекторная диафрагма, которой можно выделить некоторые области на изображении, из-за чего только прошедшие через диафрагму электроны дадут вклад в изображение. Таким

образом, возможно получать картину электронной дифракции от локального участка образца диаметром порядка несколько десятков мкм.

В фокальной плоскости объективной линзы находится апертурная диафрагма, которая позволяет выделять любой из прошедших через образец пучков электронов. Если апертурной диафрагмой выделен только первичный пучок, а все дифрагированные заблокированы, то получаемое изображение будет называться светлопольным. Такое изображение сформировано только выделенным пучком и неупруго рассеянными электронами, летящими под малыми углами. Поэтому контраст на изображении будет обусловлен только различием в количестве упруго рассеянных электронов от различных участков образца. Ввиду того, что такой контраст, в первую очередь, зависит от интенсивности дифрагированного пучка электронов, он называется дифракционным контрастом. Аналогичные процессы происходят, если диафрагма выделяет только дифрагированный пучок. Изображение, полученное таким способом, будет называться темнопольным.

Эффекты, возникающие в просвечивающей электронной микроскопии, описываются, как взаимодействие волновой функции электрона с материалом образца. Допустим, что апертурной диафрагмой выделено только два пучка: первичный и один дифрагированный, которые впоследствии формируют изображение. Полная волновая функция данной системы будет иметь следующий вид:

$$\varphi = e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \varphi_d e^{2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}. \quad (3)$$

Здесь амплитуда первичного пучка взята за единицу, φ_d – амплитуда вторичного пучка, \mathbf{k} и \mathbf{k}' – волновые векторы, \mathbf{r} – радиус-вектор. Так как волна распространяется в кристалле, а волновой вектор дифрагированной волны связан с волновым вектором первичной: $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}$, где \mathbf{g} – вектор обратной кристаллической решетки. Отсюда полный волновой вектор можно записать, как

$$\varphi = e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (1 + \varphi_d e^{2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}). \quad (4)$$

Принимая, что $\varphi_d = Ae^{i\delta}$, для полной интенсивности получается следующее выражение:

$$I = 1 + A^2 + 2A \cdot \cos(2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \delta). \quad (5)$$

δ в данном случае является функцией ошибки возбуждения. Вектор обратной решетки практически нормален падающему пучку. Примем соответствующее ему направление за направление \mathbf{x} , из-за чего выражение для интенсивности преобразуется в

$$I = 1 + A^2 + 2A \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{d} + \delta\right). \quad (6)$$

Здесь d – межплоскостное расстояние, которое равно обратной величине модуля вектора обратной решетки. Выражение показывает, что для фиксированной толщины и ошибки возбуждения интенсивность в кристалле будет меняться с периодом межплоскостного расстояния d в этом направлении, то есть, в некотором роде, данный режим позволяет разрешить кристаллическую структуру. При формировании картины большим количеством пучков повышается резкость, а также появляется модуляция в других направлениях, соответствующих \mathbf{g} этих пучков. Поэтому, если ПЭМ-изображение формируется сразу несколькими пучками, то на нем возникает интерференционная картина, из которой можно извлечь информацию о кристаллической решетке. На базе этих явлений строится высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ). Для применения данной методики требуется высокое качество объективной линзы, с минимальными астигматизмом и сферической абберацией, а также высокие требования к другим эксплуатационным характеристикам микроскопа.

2.2.3 Формирование дифракционной картины

Дифракционная картина – результат взаимодействия электронного пучка с материалом образца и описывается квантовой механикой. В нерелятивистском приближении амплитуда волны, рассеянной на атоме, описывается выражением [60]:

$$\varphi_a = \frac{2\pi m_0 e \exp(2\pi i k r)}{h^2 r} \int_{\text{Атом}} V(\mathbf{r}_i) \exp[-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i] d\tau_i, \quad (7)$$

где m_0 – масса электрона, e – заряд, r – расстояние от рассеивающего атома до точки, $V(\mathbf{r}_i)$ – потенциал в точке \mathbf{r}_i , $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Здесь \mathbf{k}, \mathbf{k}' – волновые векторы исходной и рассеянной волн, соответственно. Подразумевается, что расстояние до точки r много больше, чем $|\mathbf{r}_i|$, а величина потенциала много меньше энергии электрона. Интеграл в выражении представляет собой Фурье-образ потенциала, а значит амплитуда рассеяния на атоме пропорционально Фурье-образу потенциала:

$$\varphi_a = f(\vartheta) \cdot \frac{\exp(2\pi i k r)}{r} \cdot f(\vartheta) - \text{амплитуда атомного рассеяния, } \vartheta - \text{угол рассеяния.}$$

При рассеянии на элементарной ячейке, фактически являющейся группой атомов, такая амплитуда рассеяния будет выглядеть как сумма амплитуд рассеяния на отдельном атоме. Учитывая, что атомы в элементарной ячейке формируют общий потенциал, для элементарной ячейки амплитуду рассеяния можно записать, в следующем виде:

$$\varphi_c = \frac{2\pi m_0 e \exp(2\pi i k r)}{h^2 r} \int_{\text{Элементарная ячейка}} V(\mathbf{r}_i) \exp[-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i] d\tau_i. \quad (8)$$

Отсюда, амплитуда рассеяния элементарной ячейки пропорциональна Фурье-образу потенциала этой ячейки. Данную логику можно экстраполировать на весь кристалл. Таким образом, амплитуда рассеяния от кристаллической решетки имеет вид Фурье-образа этой решетки, и именно так выглядит дифракционная картина в ПЭМ.

Учитывая, что изображения в ВРЭМ точно отражают кристаллическую структуру, прямое Фурье-преобразование этого изображения будет выглядеть практически идентично картине дифракции. Однако, из-за того, что в этом случае

информация собирается с меньшего объема кристалла, максимумы будут более размытыми, а сама картина будет более шумной.

Амплитуда рассеяния на элементарной ячейке, записанная, как сумма атомных амплитуд рассеяний выглядит следующим образом:

$$\varphi_c = \frac{\exp(2\pi i k r)}{r} \sum_i f_i(\vartheta) \exp[-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i], \quad (9)$$

где $f_i(\vartheta)$ – фактор рассеяния отдельного атома. В данном случае разность фаз для каждого атома определяется $2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i$, где \mathbf{r}_i определяет положение конкретного атома в ячейке \mathbf{r}_i можно записать через единичные вектора трансляции кристалла:

$$\mathbf{r}_i = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}. \quad (10)$$

Здесь n_i – целые числа. В свою очередь \mathbf{K} удобно разложить по векторам обратной решетки:

$$\mathbf{K} = h \mathbf{a}' + k \mathbf{b}' + l \mathbf{c}'. \quad (11)$$

По определению скалярное произведение вектора трансляции кристаллической решетки и соответствующего ему вектора обратной решетки равно единице. Отсюда, опуская множитель $\frac{\exp(2\pi i k r)}{r}$, амплитуда рассеяния элементарной ячейки будет определяться структурным фактором, который можно записать, как:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i(\vartheta) \exp[-2\pi i (n_1 h + n_2 k + n_3 l)]. \quad (12)$$

Очевидно, что сильная дифракция возникает при условии, что h, k, l – целые числа. Эти условия, называемые условиями Лауэ, записываются, как:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = h; \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = k; \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = l; \quad (13)$$

Условия Лауэ соответствуют брэгговскому отражению от плоскостей hkl . Таким образом, максимум интенсивности на электронограмме будет, если разность волновых векторов рассеянной и исходной волны будут равны вектору обратной решетки:

$$\mathbf{K} = \mathbf{g} = h\mathbf{a}' + k\mathbf{b}' + l\mathbf{c}'. \quad (14)$$

При этом даже при выполнении этих условий может случиться так, что амплитуда рассеяния на элементарной ячейке будет равняться нулю. Это происходит, когда при определенных дифракционных условиях амплитуды рассеяния на отдельных атомах ячейки компенсируют друг друга. Такие отражения называются запрещенными и зависят только от симметрии кристаллической решетки. При этом, из-за того, что атомы разного вида имеют отличный структурный фактор, рефлекс, невидимые в случае моноатомной кристаллической решетки, могут быть видны в решетке той же симметрии, состоящей из разных типов атомов.

Картина дифракции позволяет получить подробную информацию о кристаллической структуре, включая межплоскостные расстояния и взаимную ориентацию плоскостей, что позволяет определять фазу и ее изменение, состав твердого раствора, а также напряжение решетки и другие особенности кристаллов.

2.2.4 Определение толщины методом дифракции в сходящемся пучке

Картина электронной дифракции с точечными максимумами интенсивности формируется параллельным пучком электронов. Если такой пучок сделать сходящимся, то каждый узкий максимум уширится и приобретет форму диска, размер которого зависит от угла сходимости. При этом каждая точка такого диска находится в интервале, соответствующем условиям дифракции. Часть точек этого диска практически точно удовлетворяет условиям Лауэ. Другие точки диска близки к ним, но имеют некоторые отклонения. Величина отклонения от условий Лауэ определяется вектором отклонения \mathbf{s} . В случае точного выполнения условий Лауэ $\mathbf{s} = 0$. При

изменении s на диске электронной дифракции наблюдается изменение интенсивности, которое зависит от нескольких факторов, включая толщину образца (Рисунок 17). Данный эффект используется для определения толщины ламели в конкретной точке [61,62].

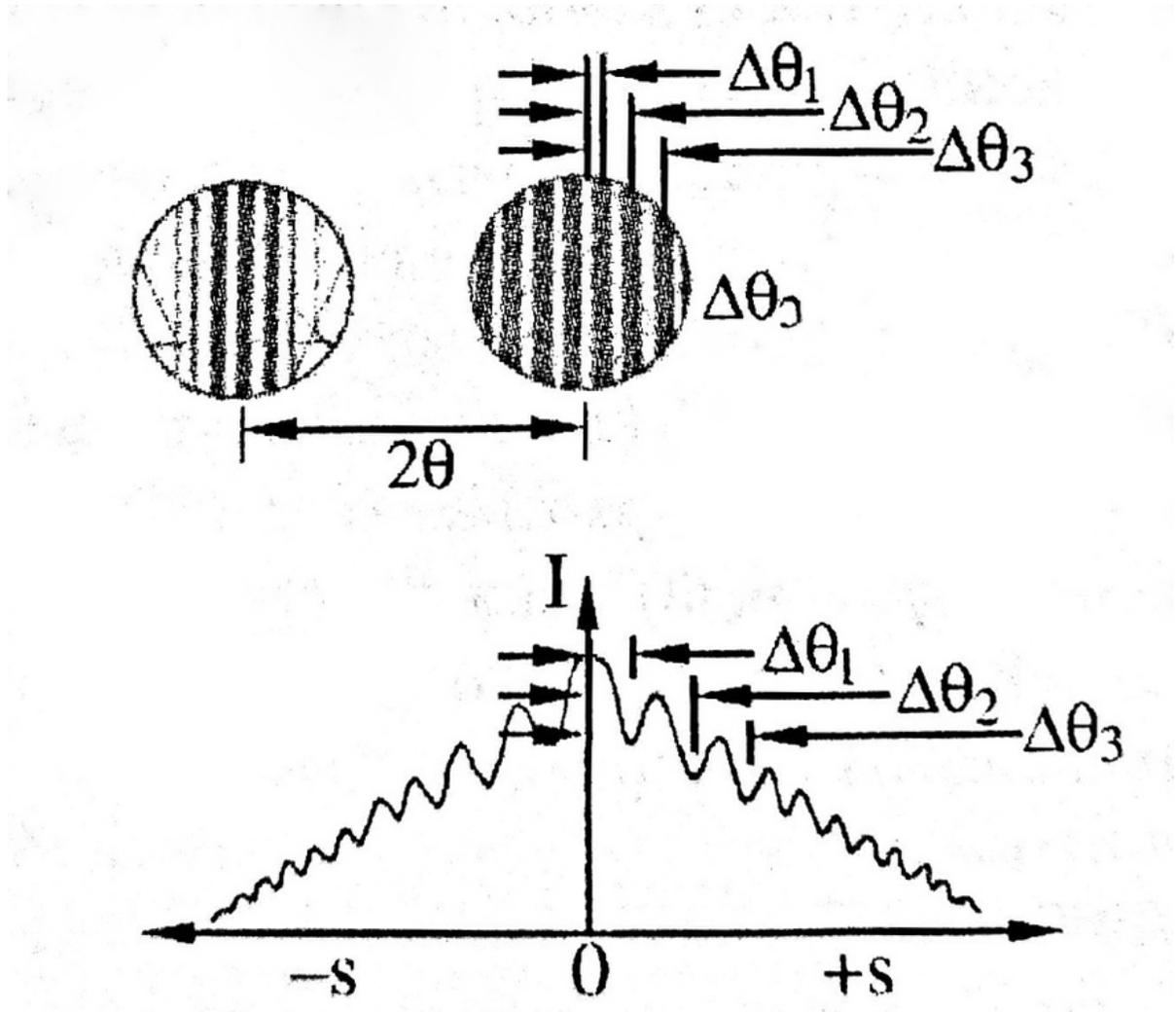


Рисунок 17. Схема распределения пиков интенсивности на дифракционном диске и теоретически рассчитанный профиль интенсивности на диске, как функция от отклонения s [61]

Выражение, описывающее интенсивность на диске, как функция эффективного параметра отклонения s_{eff} выглядит как:

$$I(s_{eff}) = \left(\frac{\pi}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\sin^2(\pi s_{eff} t)}{(\pi s_{eff})^2}, \quad (15)$$

где ε – экстинкционная длина для соответствующих дифракционных условий, а t – толщина. Из данного уравнения можно получить, что минимум интенсивности будет в случаях, когда $s_{eff} = n_i$, где n_i – целое число. При этом сам эффективный параметр отклонения равен:

$$s_{eff} = \sqrt{s^2 + \varepsilon^{-2}}. \quad (16)$$

Отсюда можно получить следующее выражение:

$$\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2 + \left(\frac{1}{n_i^2}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right) = \frac{1}{t^2}, \quad (17)$$

где s_i – величина отклонения соответствующего минимума от точки, точно соответствующей условию Лауэ. Данное выражение описывает зависимость $\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2$ от $\left(\frac{1}{n_i^2}\right)$. Точка пересечения графика этой зависимости с осью ординат соответствует значению $\frac{1}{t^2}$, что позволяет вычислить толщину. Так же наклон линии, соответствующий $\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right)$ позволит вычислить экстинкционную длину. Значения отклонения в этой зависимости определяются, как

$$s_i = g^2 \lambda \frac{\Delta\theta_i}{2\theta}. \quad (18)$$

Здесь θ – угол Брэгга для отражения \mathbf{g} , g – его амплитуда, а $\Delta\theta_i$ – разница между положениями соответствующего минимума дифракции и точкой на дифракционном диске, соответствующей нулевому отклонению. Описанные параметры и положения минимумов интенсивности также представлены на рисунке 17. Необходимые для определения s_i параметры извлекаются из дифракционных картин в сходящемся пучке.

Последним неизвестным параметром является n_i . Он должен быть целым, а его значение увеличивается на 1 для каждого последующего минимума интенсивности. Однако его начальное значение зависит от толщины ламели, которая заранее неизвестна. Для определения начального значения n_i строится график зависимости $\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2$ от $\left(\frac{1}{n_i^2}\right)$ начиная с $n_1 = 1$. Далее значение n_1 повышается до тех пор, пока точки, соответствующие зависимости $\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2$ от $\left(\frac{1}{n_i^2}\right)$ не выстроятся в одну прямую на графике.

Таким образом, можно определять толщины с точностью до 2%. Для оценки погрешности используется вычисленная этим способом экстинкционная длина ε . Для этого она сравнивается соответствующим табличным значением.

2.3 Определение оптической экстинкции

В работах, посвященных исследованию влияния преципитации на оптические характеристики, как правило измеряется поглощение света выращенной структурой. Коэффициент поглощения определяется с помощью закона Бугера – Ламберта – Бера, приведенного к виду:

$$\alpha = \frac{-\ln\left(\frac{T_{\alpha}}{T_0}\right)}{d}, \quad (19)$$

где T_{α} – пропускание исследуемого образца, T_0 – пропускание стехиометрического GaAs, d – толщина обоих образцов.

Так как низкотемпературный слой выращивается на подложке стехиометрического GaAs, для измерения коэффициента поглощения только слоя LT-GaAs ее требуется удалить. Для этого исследуемый образец травится со стороны подложки до тех пор, пока она полностью не удалится. Кроме того, коэффициент поглощения позволяет определить концентрацию антиструктурных дефектов путем калибровки [63].

Глава 3. Зависимость характеристик преципитатов As, Sb и Bi в LT-GaAs от условий роста и температуры отжига

Третья глава посвящена исследованию преципитации в LT-GaAsSb, а также влиянию условий роста и условий постростового отжига на формирование частиц. В рамках исследования, помимо серии образцов LT-GaAsSb, также исследовались серии LT-GaAs, выращенные в аналогичных условиях, а также две серии образцов, содержащих висмут: LT-GaAsBi и LT-GaAs δB.

В первом разделе главы приведены характеристики ансамбля частиц и их зависимость от температуры отжига, определяется энергия активации и элементный состав преципитатов AsSb. Кроме того, оценивается влияние наличия сурьмы на процессы преципитации. Во втором разделе главы приведены результаты более подробного исследования влияния промежуточного нагрева структуры во время роста на преципитацию. Третий раздел посвящен исследованию кристаллической решетки преципитатов AsSb и ее изменению в зависимости от температуры отжига. Для подтверждения полученных результатов в рамках работы исследовались образцы, содержащие висмут, описание и характеристика которых приведены в четвертом разделе.

3.1 Преципитация в LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03} при постростовой термообработке

В этом разделе обсуждается температурная зависимость характеристик ансамбля частиц AsSb и As. Полученные зависимости позволили определить энергию активации диффузии. Серии образцов получены в аналогичных условиях, это позволяет сравнивать отличия в процессах преципитации в LT-GaAs и LT-GaAsSb. Также в данном разделе определяется состав преципитата AsSb и обсуждаются возможные механизмы влияния сурьмы на особенности преципитации в LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}.

3.1.1 Описание образцов LT-GaAs и LT-GaAsSb и методики исследования

Эпитаксиальные слои LT-GaAs и LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03} выращивались на подложке полуизолирующего GaAs с ориентацией поверхности (001)±0,5° методом МПЭ. Перед началом роста подложка подвергалась нагреву до 580 °С с целью удаления защитного окисла, после чего при этой же температуре на ней выращивался буферный 200-нм слой GaAs. Контроль температуры производился с помощью термопары, калибровка которой проводилась по характерным для GaAs температурам перестройки поверхности, что отслеживалось с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ). После завершения роста буферного слоя температура подложки опускалась до 150 °С и начинался рост эпитаксиальных слоев: LT-GaAs или LT-GaAsSb.

Выращивание структур LT-GaAs и LT-GaAsSb осложнялось повышенным риском срыва роста, обусловленного подавлением миграции адатомов на поверхности, что накладывает ограничение на максимальную толщину эпитаксиального слоя. Для его преодоления использовался промежуточный нагрев – остановка роста с последующим относительно небольшим повышением температуры роста подложки на несколько минут. Для этого потоки Ga и Sb прерывались, что останавливало процесс роста, после чего в течение 5 минут образец нагревался до 250 °С. Моменты начала и окончания процесса промежуточного нагрева определялись методом ДБЭ: в момент, когда около структурных рефлексов начинали проявляться признаки диффузного рассеяния, нагрев начинался, а заканчивался, когда дифракционная картина восстанавливалась. Характерное время – около 2 минут. Далее, температура образца возвращалась к 150 °С в течение 10 минут. На протяжении всего периода промежуточного нагрева образец сохранял контакт с потоком мышьяка, находясь под его давлением. Схема роста с промежуточными нагревами представлена на рисунке 18.

Для достижения толщины эпитаксиального слоя 1 мкм потребовалось два прерывания роста с нагревом для LT-GaAsSb и одно для LT-GaAs. Толщина обоих слоев около 1 мкм. Перед окончанием роста на поверхность образцов в качестве диффузионного барьера наносился 5 нм слой AlAs, задача которого минимизировать потери избыточного As во время отжига, на который, в свою очередь, для защиты от окисления наносился 5 нм слой GaAs.

Выращенные образцы делились на несколько частей. Часть из них подвергалась изохронному отжигу при температурах 400 °С, 500 °С, 600 °С в течение 15 минут в установке МПЭ. Чтобы предотвратить выход захваченного мышьяка из кристалла во время отжига, поверхность образца подвергалась воздействию давления потока As₄. Одна из частей отжигалась при 800 °С методом БТО (быстрого термического отжига) в течение 15 минут. При этом образец находился под давлением As₄.

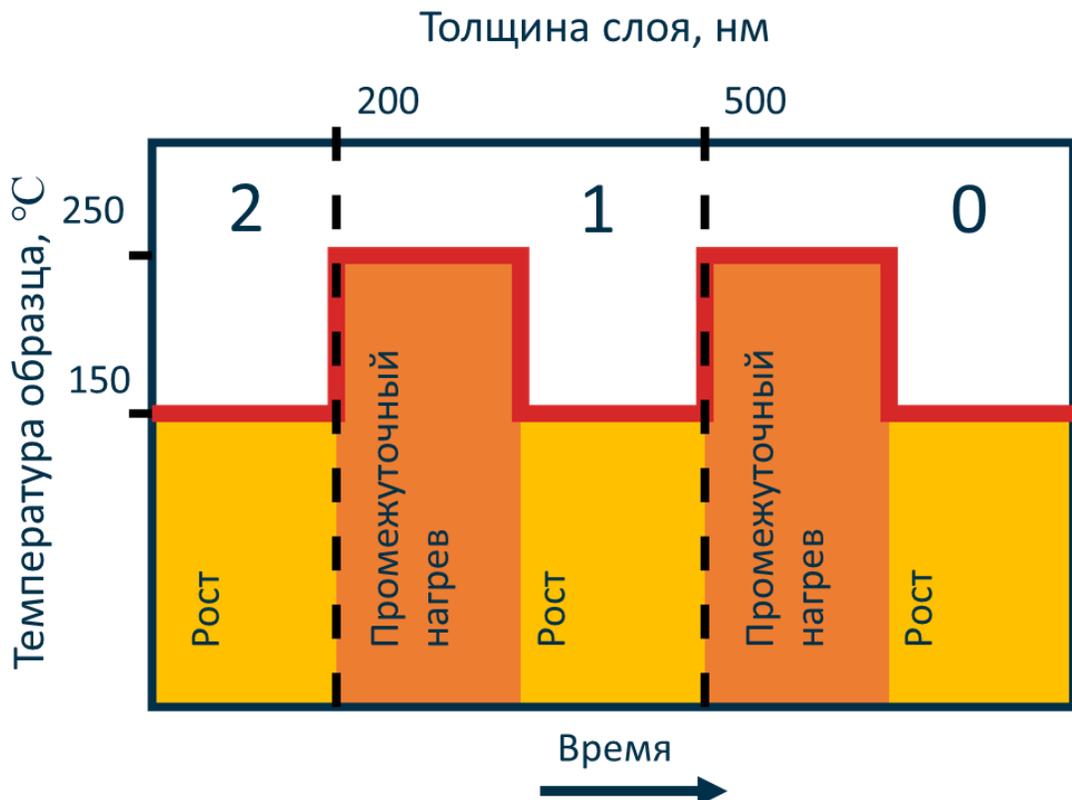


Рисунок 18. Схема промежуточных нагревов образцов LT-GaAsSb

3.2.1. Зависимость параметров ансамбля преципитатов AsSb от температуры отжига

На рисунке 19 продемонстрированы профили рентгеноструктурного анализа (РСА) от образцов, полученных после выращивания (as-grown) и после отжига при 600 °С. Два отдельных пика отражения отчетливо проявляются на кривых для всех образцов после выращивания. Левый пик в профилях РСА относится к отражению 004 от эпитаксиального слоя, а правый пик соответствует подложке GaAs. Значения параметров решетки (вдоль направления роста) были получены путем моделирования профилей РСА (синие линии являются расчетными кривыми).

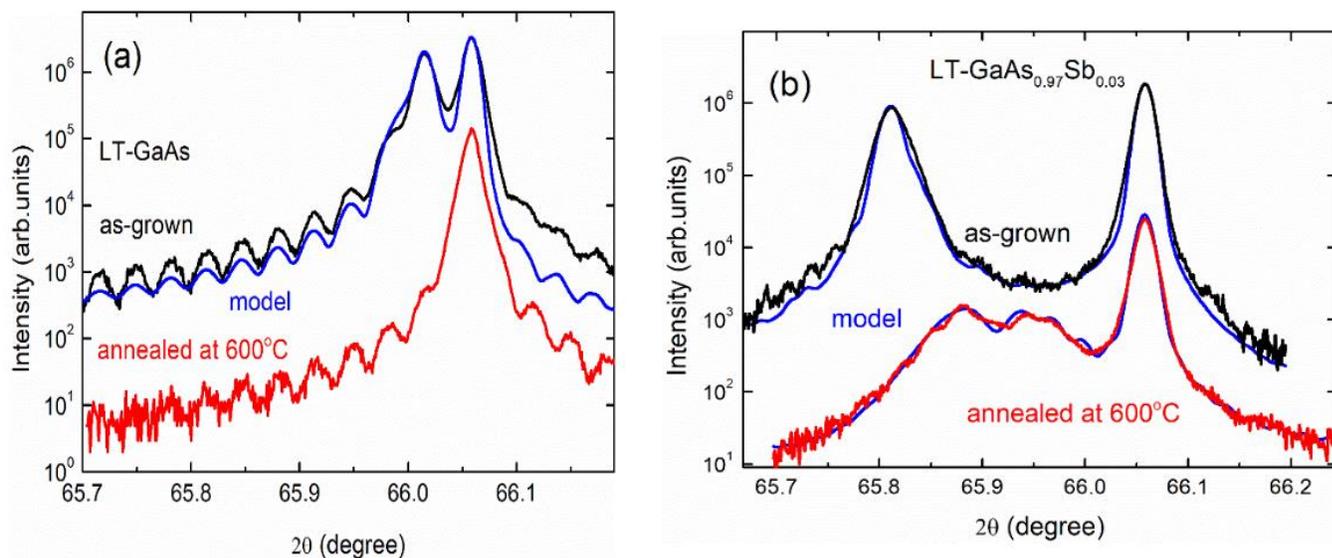


Рисунок 19. Экспериментальные (черным и красным цветом) и полученные моделированием (синим цветом) профили РСА, близкие к отражению 004 подложки GaAs (a) LT-GaAs, (b) LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}. Черные кривые соответствуют неотожженному образцу, красные соответствуют образцу, отожженному при 600 °С. Синие и черные кривые смещены вверх вдоль оси ординат для наглядности.

В образце LT-GaAs отжиг привел к тому, что на профиле РСА остался только один максимум. Это указывает на то, что практически весь избыточный As в слое LT-GaAs, содержащийся в основном в виде антиструктурных дефектов, при отжиге претерпел диффузионный распад с образованием преципитатов. Экспериментально

показано [64], что связь между отклонением в параметрах решетки и концентрацией антиструктурных дефектов As_{Ga} описывается выражением:

$$\frac{\Delta a}{a} = 1.24 \cdot 10^{-23} [As_{Ga}], \quad (20)$$

где a – параметр решетки, а $[As_{Ga}]$ – концентрация антиструктурных дефектов в $см^{-3}$. С помощью этой калибровки в образцах LT-GaAs определена $[As_{Ga}] = 4.8 \cdot 10^{19} см^{-3}$. После $600\text{ }^{\circ}C$ отжига на профиле РСА остался только пик, соответствующий подложке. Вклад антиструктурных дефектов в увеличение параметра решетки эпитаксиального слоя минимизировался, так как при отжиге избыточный мышьяк собрался в нановключения.

В случае эпитаксиальных слоев LT-GaAsSb увеличение, относительно LT-GaAs, параметра решетки обеспечивается дополнительно наличием Sb в анионной подрешетке, которое, как видно по рисунку 19 (b), сохраняется и после отжига, о чем свидетельствует наличие двух пиков на красном графике. Исходя из того, что параметр решетки GaAs = 0.5653 нм, а GaSb = 0.6096 нм, по полученным экспериментальным данным была оценена доля Sb, равная 0.022, что довольно близко к номинальному значению 0.03. Доля Sb оценивалась путем моделирования профилей РСА. Это позволило восстановить исходный $a_{LT-GaAsSb}$, а далее по формуле (20) определить концентрацию антиструктурных дефектов. $[As_{Ga}]$ в неотожженном образце LT-GaAsSb, которая равна $7.5 \cdot 10^{19} см^{-3}$.

С помощью закона Бугера – Ламберта – Бера, из которого выражается коэффициент экстинкции $\alpha = -\ln(T_{\alpha}/T_0)/d$, были получены спектральные зависимости коэффициента экстинкции для образцов LT-GaAs и LT-GaAsSb, отоженных при различных температурах. За T_{α} бралось экспериментальное значение оптического пропускания, за T_0 бралось оптическое пропускание стехиометрического GaAs высокого кристаллического качества, выращенного в

обычных условиях методом МПЭ. Толщина бралась из данных ПЭМ. Результаты представлены на рисунке 20.

As-grown образцы отличаются широким хвостом за краем фундаментального поглощения, который заканчивается на, примерно, 1400 нм. При этом разница в поглощении в отожженных образцах в рамках одной серии практически неотличима. Возникновение поглощения в неотожженных образцах обуславливается наличием антиструктурных дефектов As_{Ga} в эпитаксиальных слоях [53]. Отсюда можно сделать вывод, что при 400 °C отжиге практически весь избыточный As, который содержался в виде антиструктурных дефектов, выделился в виде преципитатов, что также подтверждается данными РСА. С помощью калибровки [63] определена концентрация As_{Ga} $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, как для LT-GaAs, так и для LT-GaAsSb.

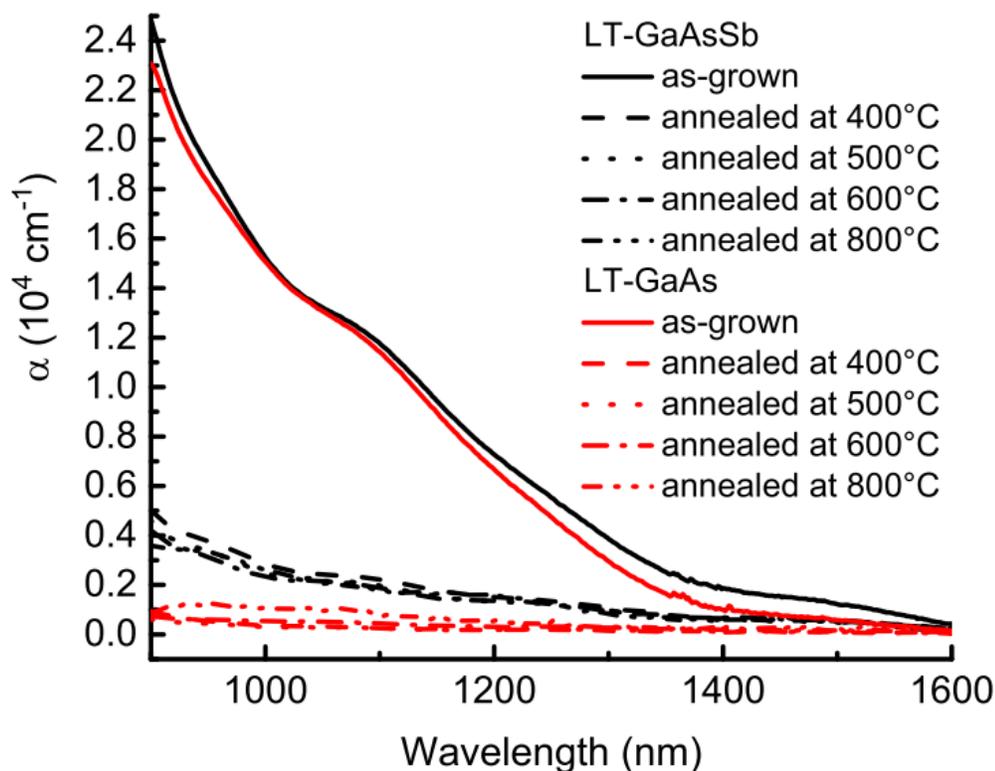


Рисунок 20. Спектральная зависимость коэффициента оптической экстинкции для серий образцов LT-GaAs и LT-GaAsSb, отожженных при различных температурах

Методами ПЭМ исследовались as-grown LT-GaAs и LT-GaAsSb. В качестве примера на рисунке 21 приведено темнопольное ПЭМ-изображение as-grown образца LT-GaAsSb. Для получения изображения использовался рефлекс 002, который позволяет получить высокий контраст. Темной линией в нижней части изображения отделен буферный слой GaAs от слоев LT-GaAsSb. Цифрами обозначены линии, соответствующие первому и второму промежуточному нагреву, соответственно. По всей площади ламели случайно разбросаны темные точки со слабым контрастом, которые обнаруживаются, как на низкотемпературных слоях, так и на обычных. Это возникающее в процессе пробоподготовки перепыление распыляемого материала, которое не имеет отношения к структуре.

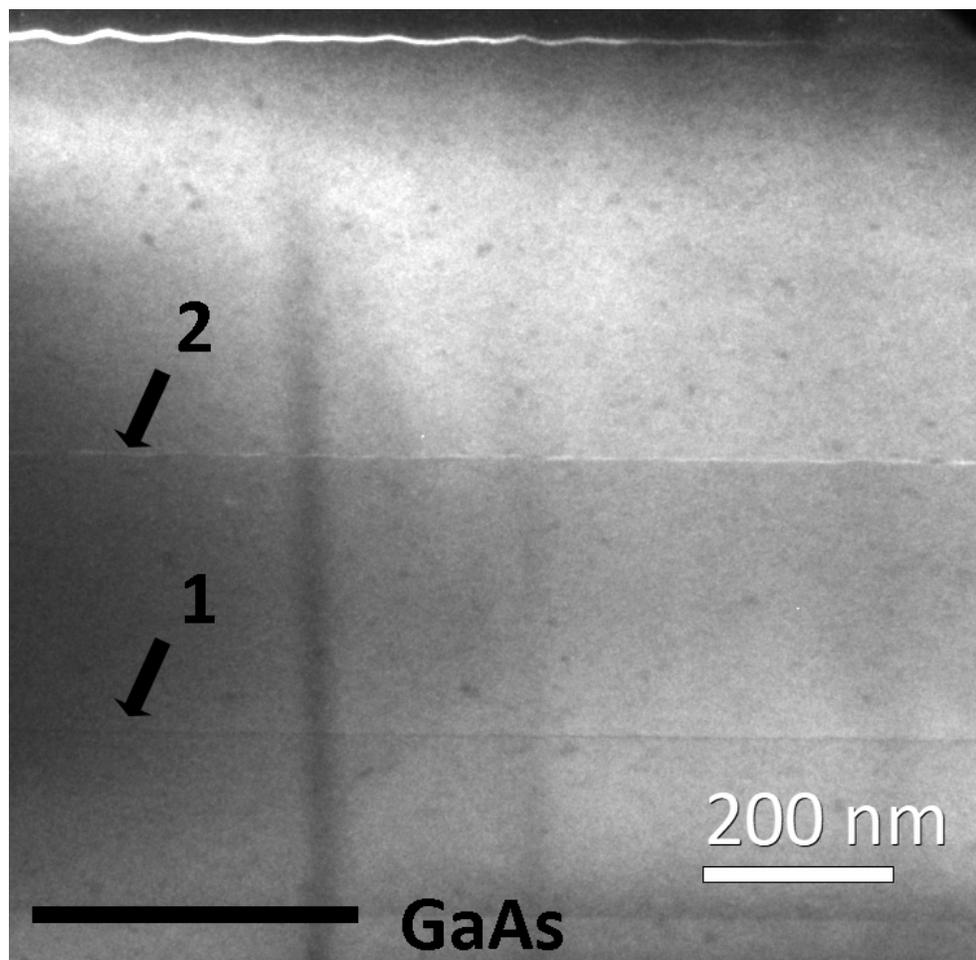


Рисунок 21. Темнопольное изображение as-grown образца LT-GaAsSb в поперечном сечении (110) в условиях действующего рефлекса 002

As-grown слои, несмотря на концентрацию антиструктурных дефектов $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, имеют высокое кристаллическое совершенство, что выражается в отсутствии видимых протяженных дефектов. В результате промежуточного нагрева в слое возникают тонкие линии, которые, судя по контрасту, значительно отличаются по составу от самого слоя. Приповерхностный слой имеет сильно выделяющиеся изгибы, которые свидетельствуют о неустойчивом характере роста таких структур. Методами ПЭМ не удалось найти следы присутствия преципитатов в as-grown образцах.

Сравнивались параметры преципитатов As и AsSb в отожженных образцах LT-GaAs и LT-GaAsSb, соответственно, выращенных в аналогичных условиях. Пример изображения общего вида в поперечном сечении (110), а также вид преципитата в высоком разрешении приведены на рисунке 22.

Для измерения концентрации частиц на образце в поперечном сечении выбиралась область от 200x200 нм до 500x500 нм, в зависимости от плотности расположения преципитатов в образце. Область выбиралась таким образом, чтобы в ее пределах не было резких изменений толщины (в пределах одной экстинкционной длины), а также чтобы в ее пределах не менялись дифракционные условия, например, за счет изгиба образца на краю. Также важно, чтобы измеряемые в области преципитаты не перекрывали друг друга в проекции. Изображение получалось в условиях действующего отражения 002. Затем дифракционные условия изменялись таким образом, чтобы рефлекс 004 был действующим. В центре исследуемой области определялась толщина методом дифракции в сходящемся пучке (Рисунок 23).

Для определения среднего размера частиц выбиралась область, площадь которой могла значительно меняться от образца к образцу, так как концентрация частиц меняется на порядки в зависимости от режима отжига. Размер области выбирается таким образом, чтобы он содержал не менее 100 частиц (для образцов с

высокой концентрацией частиц их количество могло достигать нескольких сотен), а также, чтобы область захватывала по возможности все поперечное сечение эпитаксиального слоя от подложки до поверхности. Измерение диаметров частиц происходило в приближении того, что преципитаты имеют сферическую форму. За границу частицы принималась линия резкого контраста, разделяющая матрицу и область преципитата.

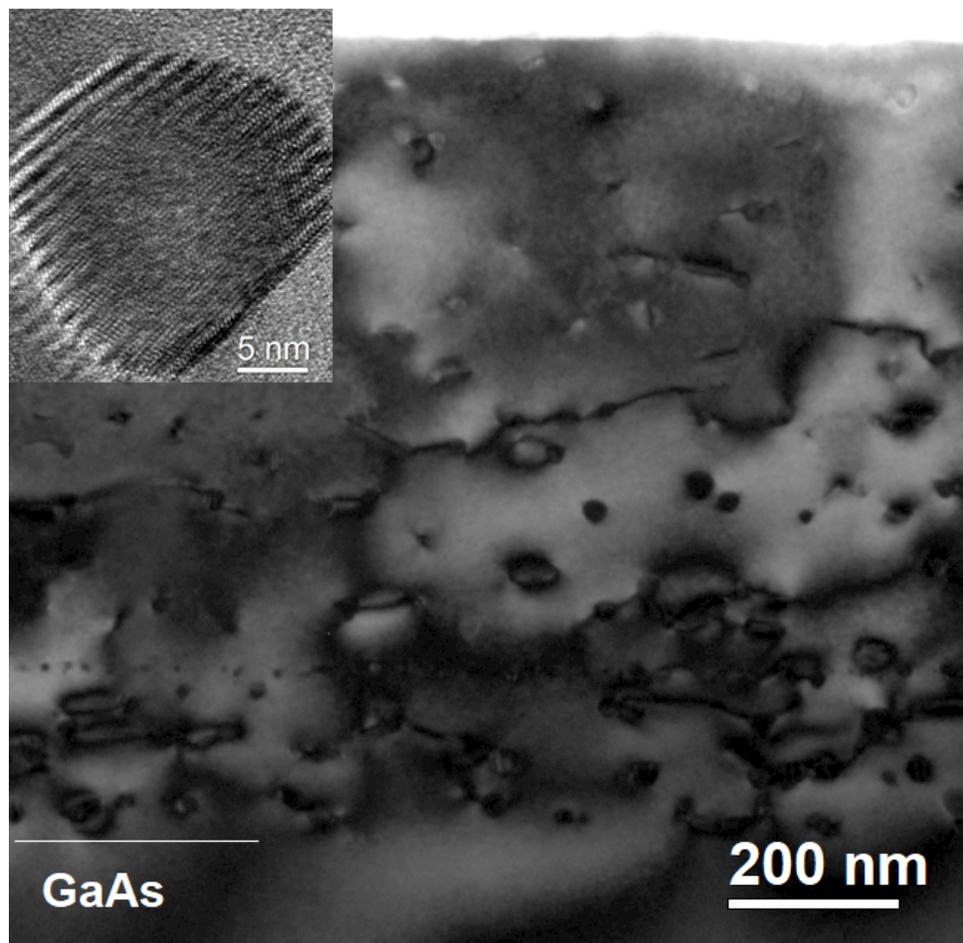


Рисунок 22. Светлопольное ПЭМ-изображение в поперечном сечении (110) образца LT-GaAsSb, отожженного при 800 °С, и изображение преципитата в высоком разрешении в условиях параллельного направлению [110] электронного пучка

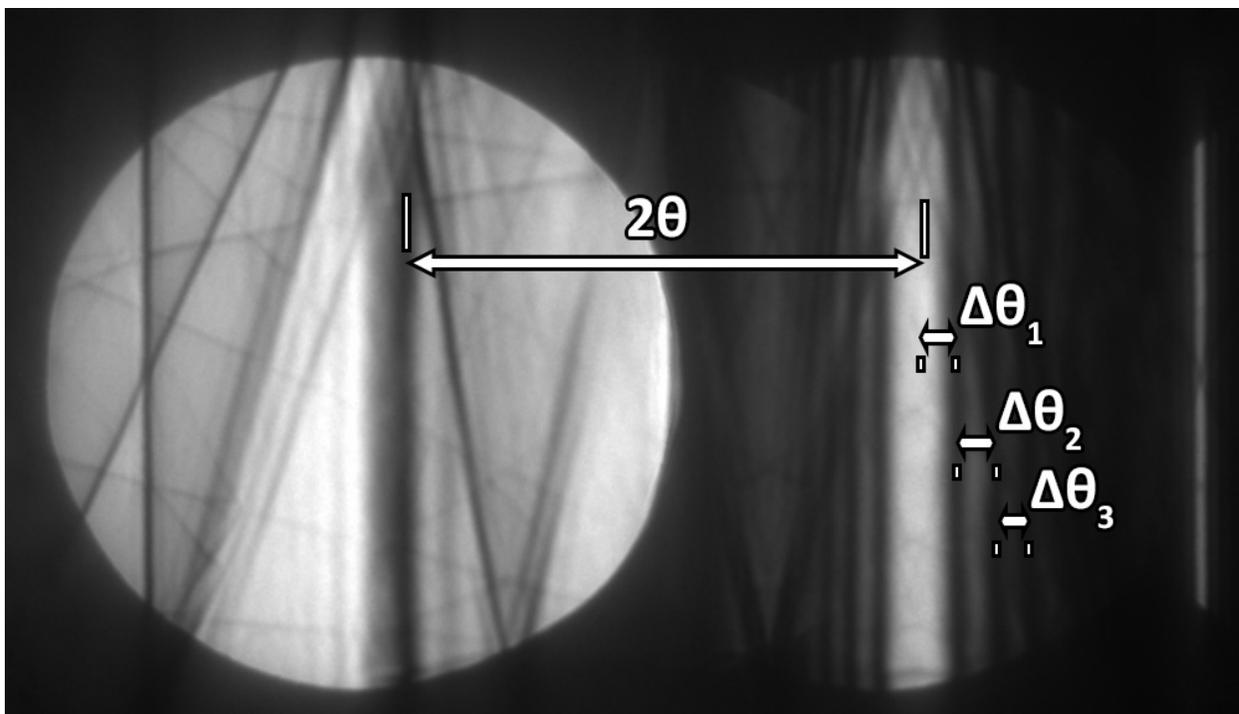


Рисунок 23. Картина дифракции в условиях действующего отражения 004 в сходящемся пучке от образца LT-GaAsSb, отожженного при 500 °С. Согласно картине, толщина в исследуемой точке равна 126.7 нм.

Результаты представлены на рисунке 24 и рисунке 25 в виде температурных зависимостей концентрации и среднего размера (диаметра) precipитатов, соответственно. Средний размер precipитатов с AsSb выше, чем у precipитата As, а концентрация ниже. Частично такое различие может объясняться тем, что равное количество атомов As и атомов Sb в ромбоэдрической решетке будут занимать разный объем. Для ромбоэдрического As атомарный объем равен 0.0226 нм^3 , а для ромбоэдрической Sb 0.0302 нм^3 , поэтому объем precipитата Sb с тем же количеством атомов, будет больше в ≈ 1.34 раза precipитата As, а средний диаметр за счет этого изменится в ≈ 1.1 . Однако, как видно по рисунку 25, при температуре отжига в 500 °С средний размер precipитатов As отличается от среднего размера precipитатов AsSb в несколько раз. Такое большое различие нельзя объяснить только увеличенным объемом элементарной ячейки, даже для precipитата только из Sb. Поэтому можно заключить, что precipитаты AsSb развиваются быстрее под воздействием отжига.

Так как в основе преципитации лежит диффузия, можно сделать вывод, что средний размер преципитатов AsSb больше за счет ускорения диффузии в LT-GaAsSb.

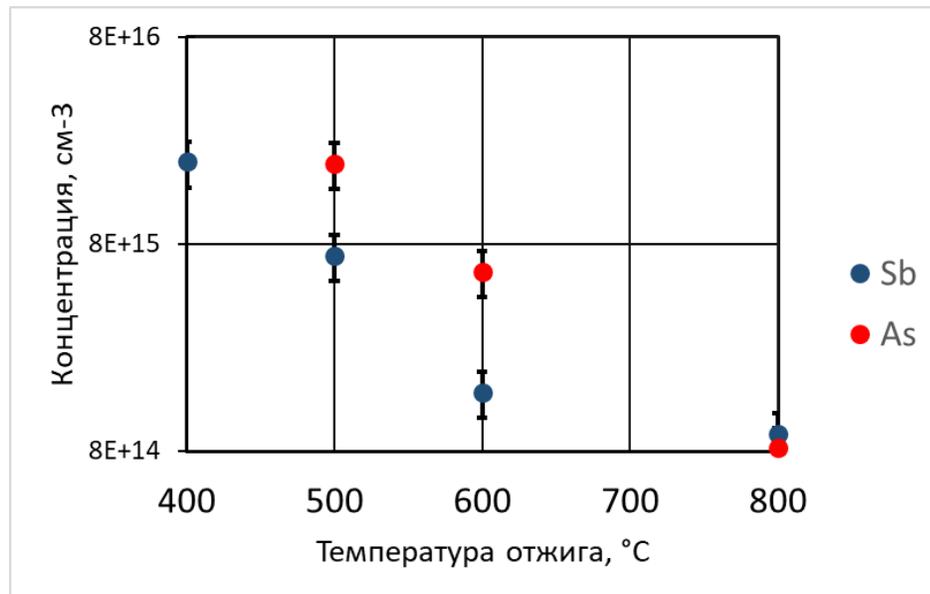


Рисунок 24. Зависимость концентрации преципитатов AsSb (синий) и As (красный) в зависимости от температуры постростового отжига

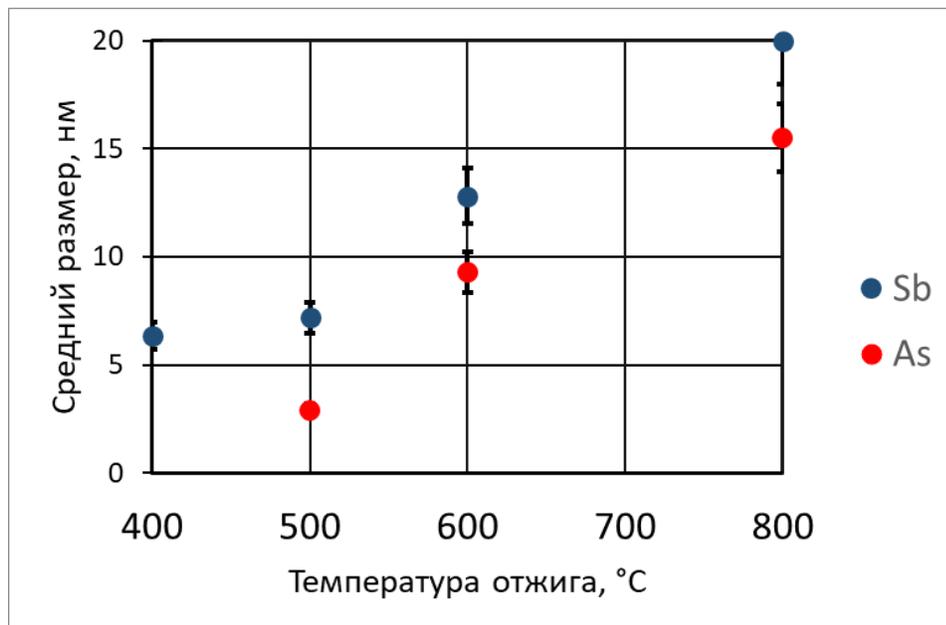


Рисунок 25. Зависимость среднего размера преципитатов AsSb (синий) и As (красный) в зависимости от температуры постростового отжига

Согласно данным РСА и полученным коэффициентам экстинкции почти весь избыточный мышьяк в отожженных образцах выпал в осадок в виде преципитатов. Поэтому при изменении температуры отжига, несмотря на изменения параметров ансамбля частиц, их общая объемная доля должна оставаться постоянной. Ее можно получить путем умножения концентрации частиц N_p на их средний объем V_p . Для получения среднего объема определялся объем каждой отдельной частицы, после чего находилось среднее. Полученная для LT-GaAs объемная доля равна 0.28%, а для LT-GaAsSb равна 0.29%. Из экспериментальных параметров всего ансамбля частиц также может быть определена концентрация антиструктурных дефектов $[As_{Ga}]$. Включения формировались в равной степени, как атомами в анионной подрешетке, так и антиструктурными дефектами в катионной подрешетке. Поэтому концентрация антиструктурных дефектов должна быть равна половине концентрации атомов N_A в преципитатах в отожженных образцах. Отсюда:

$$[As_{Ga}] = \frac{N_A}{2} = \frac{V_p}{2 \cdot V_{cell}} \cdot Z \cdot N_p, \quad (21)$$

где V_{cell} – объем элементарной ячейки, а Z – количество атомов в ней. Объем элементарной ячейки ромбоэдрического As равен 0.04267 нм^3 [65], а ромбоэдрической Sb 0.06037 нм^3 [66]. Ниже будет показано, что согласно данным ВРЭМ и ДЭВО (дифракции электронов с выделенной области) доля сурьмы в преципитатах близка к 80%. В приближении, что объем V_{cell} линейно связан с долей составляющих материалов, для LT-GaAsSb V_{cell} равен 0.05683 нм^3 . Отсюда получим, что для LT-GaAs $[As_{Ga}] = 6.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а для LT-GaAsSb $[As_{Ga}] = 5.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В Таблица 1 приведены величины $[As_{Ga}]$, определенные различными методами. Полученные данные удовлетворительно согласовываются друг с другом.

Таблица 1. Концентрация антиструктурных дефектов As_{Ga} , определенная различными методами

Образец	$[As_{Ga}]_{PCA}, \text{см}^{-3}$	$[As_{Ga}]_{Оптика}, \text{см}^{-3}$	$[As_{Ga}]_{ПЭМ}, \text{см}^{-3}$
LT-GaAs	$4.8 \cdot 10^{19}$	$1.2 \cdot 10^{20}$	$6.5 \cdot 10^{19}$
LT-GaAsSb	$7.5 \cdot 10^{19}$	$1.2 \cdot 10^{20}$	$5.1 \cdot 10^{19}$

Ввиду того, что, согласно PCA, пересыщение матрицы мышьяком в отожженных образцах стремится к нулю, увеличение преципитатов в отожженных образцах может происходить только за счет коалесценции. Зависимость среднего радиуса преципитатов от температуры и времени отжига на этапе коалесценции описывается зависимостью:

$$r^3 - r_0^3 = K \frac{D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT_{ann}}\right)}{T_{ann}} t, \quad (22)$$

где E_{act} – энергия активации, T_{ann} – температура отжига, D_0 – коэффициент диффузии, r и r_0 – конечный и начальный радиус частицы. Преобразовав выражение, можно получить линейное уравнение вида:

$$y = \ln[T_{ann}(r^3 - r_0^3)] = f\left(\frac{1}{kT_{ann}}\right) = ax + b, \quad (23)$$

где $a = -E_{act}$; $x = 1/kT$; $b = KD_0$. Ввиду того, что начальный размер зародыша значительно меньше его конечного, членом r_0^3 , можно пренебречь. Таким образом, зная температуру отжига и средний кубический радиус частиц при этой температуре, принимая начальный радиус за ничтожно малую величину, можно построить прямую, из наклона которой определяется энергия активации. Построенная зависимость приведена на рисунке 26.

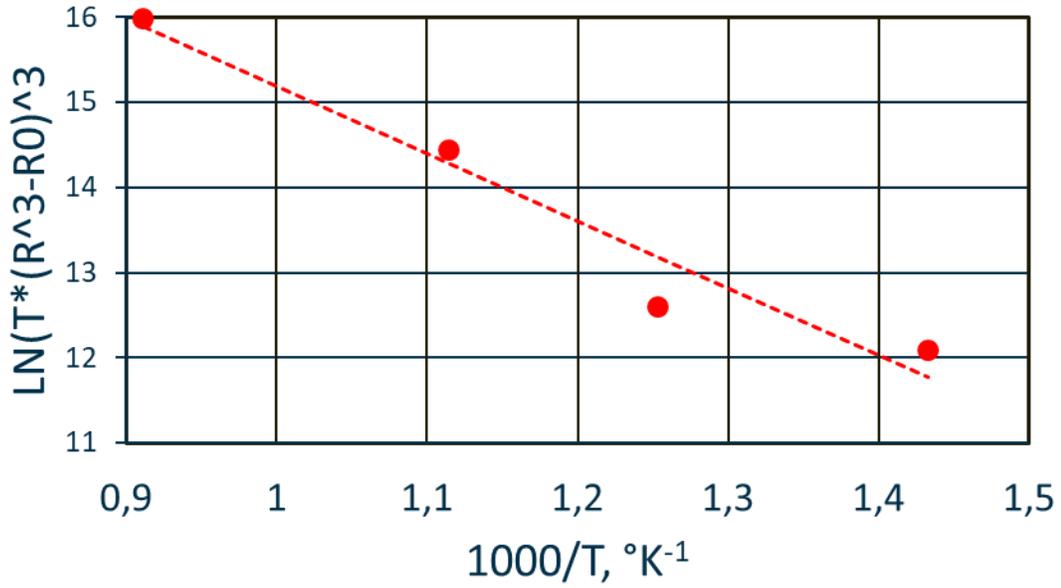


Рисунок 26. Линейная зависимость, построенная по полученным экспериментально параметрам преципитата в зависимости от температуры отжига. Наклон прямой позволяет определить энергию активации - 0.7 ± 0.1 эВ.

Исходя из полученных данных возможно определить энергию активации – 0.7 ± 0.1 эВ. Данная величина близка к полученной ранее [67] энергии активации диффузии в 0.62 ± 0.15 эВ, определенной из уширения дельта-слоев Sb в матрице LT-GaAs. Небольшие отличия могут быть связаны с погрешностью измерения размеров преципитатов, а также несколько иным подходом в определении энергии активации. Полученная цифра меньше, чем в чистом низкотемпературном арсениде галлия [68], где она равна 0.87 эВ, что согласуется с увеличенным относительно LT-GaAs размером преципитатов в LT-GaAsSb. Концентрация As_{Ga} , а значит и концентрация вакансий [15], отличаются незначительно между LT-GaAs ($6.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и LT-GaAsSb ($5.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), а значит влияние Sb на диффузию, протекающую посредством вакансионного механизма по III подрешетке, не должно быть значительным. Так как Sb в GaAs в основном диффундирует по межузельному механизму [69], можно предположить, что диффузия усиливается за счет того, что Sb параллельно диффундирует по другому механизму.

На рисунке 27 представлено ПЭМ изображение преципитата в высоком разрешении характерного для структур типа LT-GaAsSb, на котором видны межплоскостные расстояния, как в самом преципитате, так и в матрице GaAs. Используя в качестве репера межплоскостные расстояния в GaAs, можно с высокой точностью определить межплоскостные расстояния в преципитате. Измерения производились в образце, отожженном при 800 °С, что, во-первых, минимизирует влияние на постоянную решетки избыточного мышьяка. Во-вторых, в образце, отожженном при 800 °С, у большей части преципитатов видна дислокационная петля, что говорит о минимизации упругих напряжений, как в матрице, так и в преципитате. Тем самым, можно исключить из измерения ошибку, связанную с внутренними напряжениями и изменениями параметра решетки. При измерении межплоскостных расстояний выбиралась отдельная плоскость преципитата, далее на расстоянии в n межплоскостных расстояний (n выбиралась в диапазоне 5-10) выбиралась другая плоскость, параллельная исходной. Между этими плоскостями измерялось расстояние, которое делилось на n . После чего выбиралась другая плоскость и операция повторялась. Для всего семейства плоскостей (0003) проводилось 5 измерений. Обработка и анализ изображений высокого разрешения производились с помощью программы Digital Micrograph.

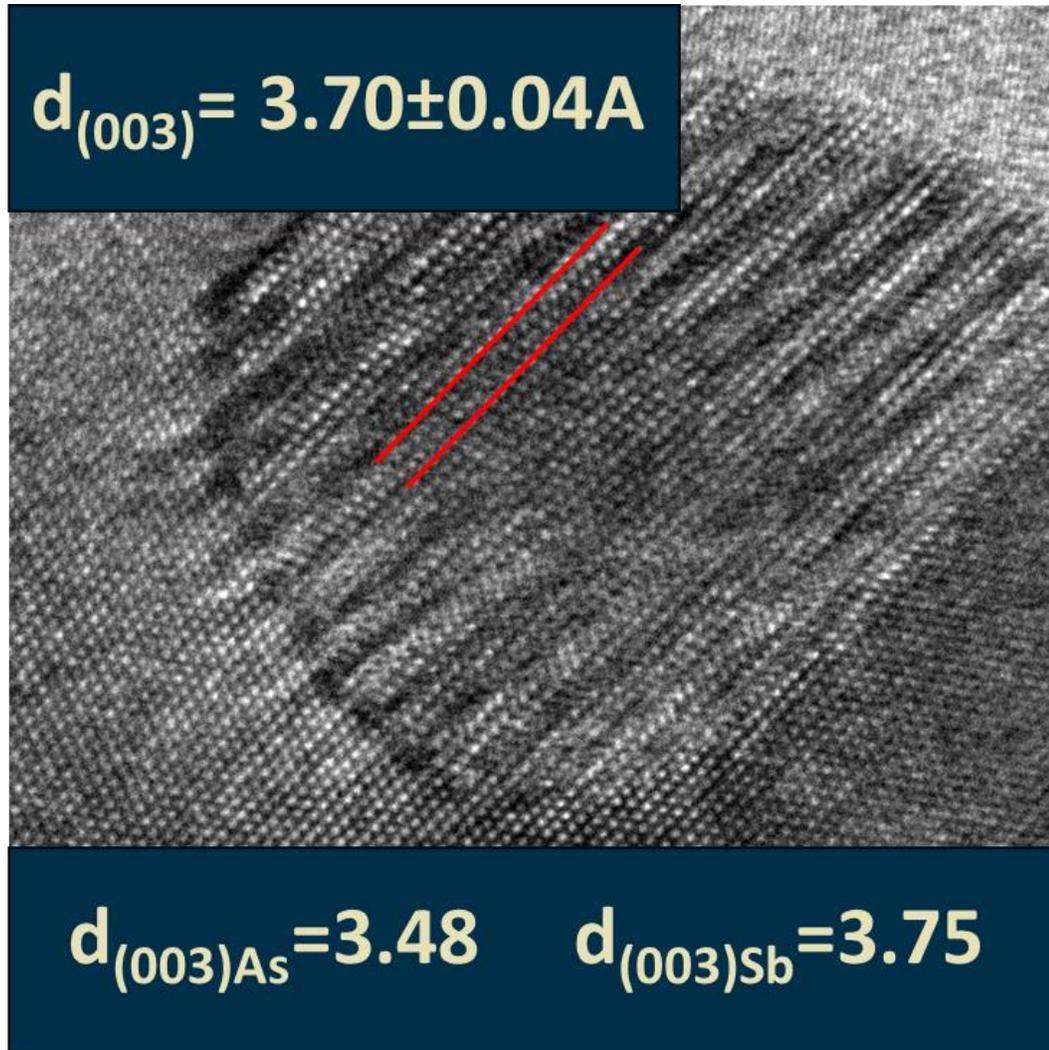


Рисунок 27. ПЭМ изображение преципитата в высоком разрешении в структуре LT-GaAsSb, отожженной при 800 °С. Красными линиями показаны плоскости семейства (0003)

Определенное межплоскостное расстояние, соответствующее семейству плоскостей (0003), в преципитате равно $3.70 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Для кристаллов мышьяка и сурьмы ромбоэдрической фазы аналогичное межплоскостное расстояние равно 3.48 \AA и 3.75 \AA , соответственно. Исходя из этого была определена доля сурьмы в преципитатах с помощью правила Вегарда:

$$d_{AsSb} = d_{Sb}x + d_{As}(1 - x); \quad (24)$$

$$x = \frac{d_{AsSb} - d_{As}}{d_{Sb} - d_{As}}, \quad (25)$$

где d_B – межплоскостное расстояние в B , x – доля сурьмы. Измеренная по рисунку 27 доля сурьмы равна 0.82 ± 0.01 . Подобному анализу подвергалось несколько изображений преципитатов ромбоэдрической фазы в образцах, отожженных при различных температурах и имеющих различный диаметр. Во всех объектах доля сурьмы оставалась близкой к 0.8 и менялась только в диапазоне от 0.78 ± 0.01 до 0.83 ± 0.01 .

Также состав преципитатов определялся методом ДЭВО (пример приведен на рисунке 28). В качестве репера в методике использовались рефлексy типа 111. Соответствующее им межплоскостное расстояние в твердом растворе $GaAsSb_{0.03}$ равно 3.27 \AA . Использование репера позволяет нивелировать погрешность, связанную с оптическими параметрами микроскопа, поэтому, в основном, вклад в погрешность вносит неточность определения положения максимума рефлексов из-за ограниченного разрешения ПЗС матрицы и из-за неидеальных дифракционных условий. Определенное межплоскостное расстояние для преципитатов сурьмы равно $3.03 \pm 0.02 \text{ \AA}$. С помощью правила Вегарда, учитывая, что аналогичные межплоскостные расстояния для преципитатов As и преципитатов Sb равны 2.76 \AA [65] и 3.11 \AA [66], соответственно, была вычислена доля сурьмы, равная 0.77 ± 0.01 . Особенностью данной методики является то, что она собирает данные интегрально с массива преципитатов, что говорит о том, что методика дает результат, усредненный по массиву преципитатов, которые попали в выделенную диафрагмой область. Подобным образом исследовались преципитаты во всех образцах, отожженных при разных температурах, и везде доля сурьмы была близка к 0.78.

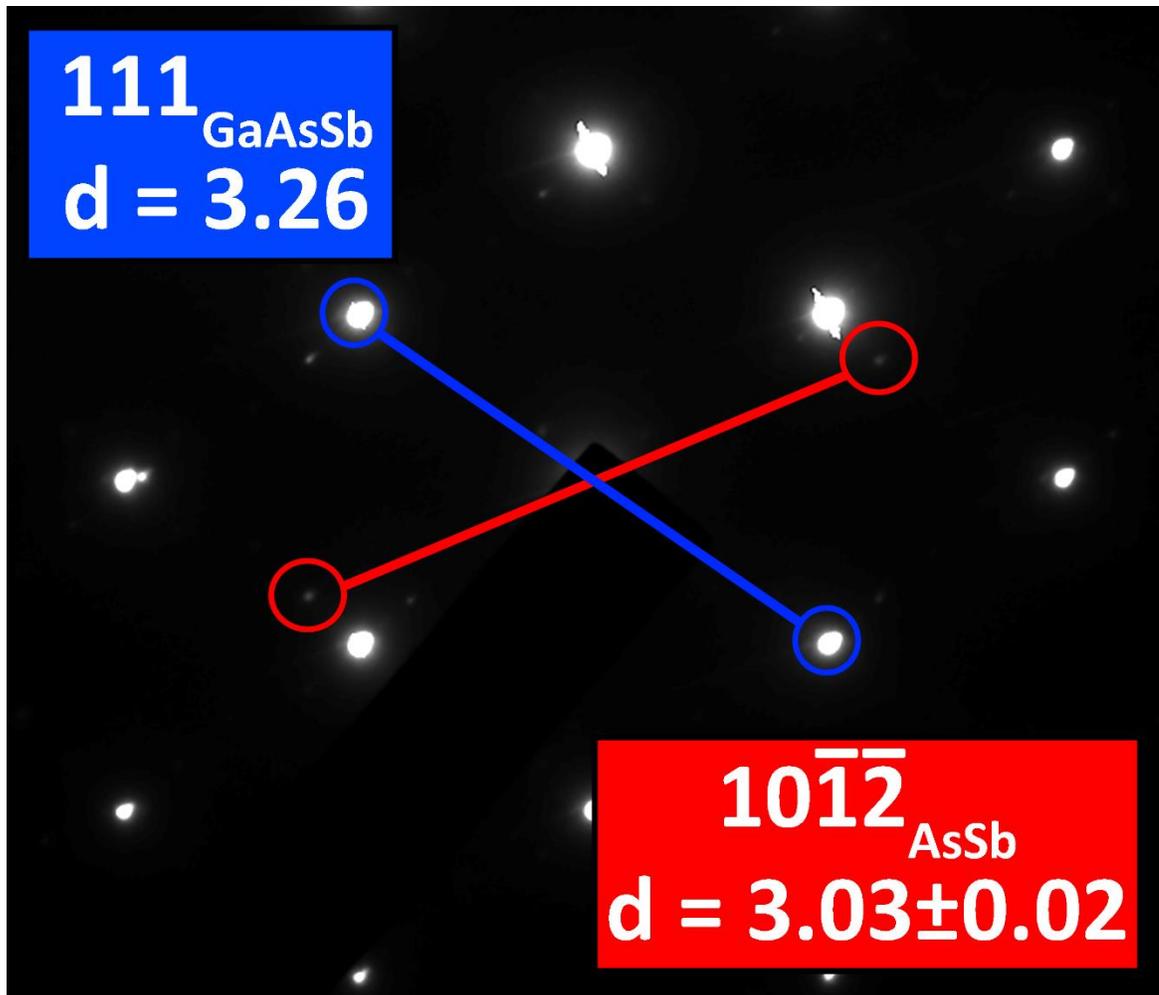


Рисунок 28. Определение межплоскостного расстояния в преципитатах AsSb по картине дифракции, полученной от выделенной на образце области

На рисунке 29(а) приведено темнопольное изображение, полученное с помощью метода растровой просвечивающей электронной микроскопии (РПЭМ). В данном режиме контраст обусловлен неупругим рассеянием электронов, которое возрастает с увеличением массовой плотности объекта (Z-контраст). Из содержащихся в системах Ga, As и Sb последняя является самым тяжелым атомом. Так как изображение темнопольное, наиболее эффективные рассеиватели будут светлыми на фоне матрицы, поэтому на изображении преципитаты AsSb имеют светлый контраст, что говорит о высоком содержании сурьмы в них. Также высокое, относительно матрицы, содержание сурьмы так же подтверждается методом рентгеноспектрального

микроанализа (EDX) (Рисунок 29(б)). Карта распределения сурьмы строилась в соответствии с интенсивностью L – линии характеристического излучения Sb. На ней видно, что наиболее яркие области соответствуют белым пятнам преципитатов на РПЭМ-изображении.

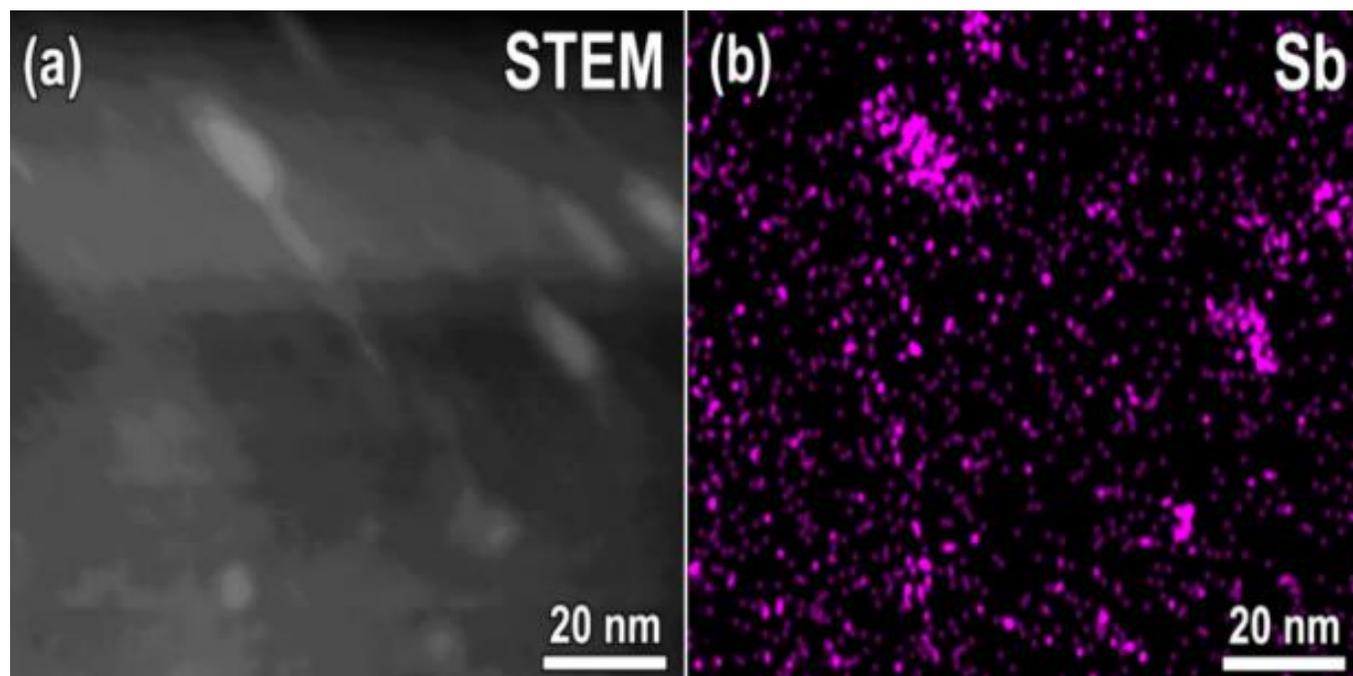


Рисунок 29. Темнопольное изображение преципитатов AsSb в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (a) и карта распределения сурьмы в этой же области, полученная с помощью метода EDX (b)

Таким образом, несмотря на изначально малую мольную долю Sb в 3%, ее содержание в преципитатах AsSb оказывается неожиданно высоким, достигая 80%. Это означает, что значительная часть атомов Sb оказывается в метастабильном состоянии, и при термообработке они принимают участие в диффузии и преципитации. В стехиометрическом GaAs диффузия по галлиевой подрешетке подробно исследована. Установлено, что она осуществляется по вакансионному механизму [70], при этом энергия активации E_a самодиффузии Ga, являясь суммой энергии формирования E_f и энергии миграции E_m вакансии галлия (V_{Ga}), составляет 4.2 эВ [71]. В LT-GaAs, в котором концентрация V_{Ga} на несколько порядков выше

равновесной, эта энергия уменьшается до 1.4 эВ [72] и 1.1 эВ [73], что близко к энергии миграции V_{Ga} .

Данных о диффузии по анионной подрешетке GaAs существенно меньше, и они частично противоречивы. В экспериментах по взаимодиффузии в сверхрешетках GaAsSb/GaAs обнаружено, что коэффициент диффузии Sb возрастает с повышением давления As₄, в атмосфере которого осуществлялся отжиг [74]. Так как повышение давления паров As приводит к уменьшению концентрации вакансий мышьяка [V_{As}] и увеличению концентрации междоузельных атомов As [I_{As}], авторами сделан вывод о междоузельном механизме диффузии. Доминирующая роль междоузельных атомов в атомном транспорте по мышьяковой подрешетке подтверждена в работах [75], [76]. В величине энергии активации диффузии имеется довольно сильный разброс: от 1.2 эВ до 3.9 эВ [75], [76], [77]. Тем не менее, в LT-GaAs, содержащем монослойную сверхрешетку GaSb, энергия активации диффузии Sb оказывается значительно ниже этого диапазона, составляя 0.62 эВ [67], что объясняется высокой неравновесной концентрацией ($\sim 10^{18}$ см⁻³) междоузельных атомов I_{As} . Полученная нами по зависимости среднего объема частиц AsSb от температуры отжига энергия активации коалесценции 0.7 эВ близка к этому значению и отображает, главным образом диффузию Sb.

Следует полагать, что исходная концентрация антиструктурных дефектов Sb_{Ga} и междоузельных атомов I_{Sb} мала по сравнению с As_{Ga} и I_{As} , поскольку поток Sb при росте GaAs_{0.97}Sb_{0.03} как минимум на два порядка меньше, чем As. Кроме того, как показано экспериментально [78], в GaAs формирование Sb_{Ga} в 1000 раз менее вероятно, чем As_{Ga} . Поэтому сурьма может принимать существенное участие в преципитации, только покинув узел решетки. Возможным механизмом является замещение атома Sb в узле решетки атомом As по реакции $Sb + As_{Ga} \rightarrow As + I_{Sb}$ или $Sb + I_{As} \rightarrow As + I_{Sb}$. Такое замещение энергетически выгодно, поскольку энтальпия образования соединения GaAs вдвое выше, чем GaSb (-39.5 кДж/моль и –

21.0 кДж/моль соответственно) [79]. Эффективность такого замещения продемонстрирована в экспериментах по выращиванию сверхрешеток GaAsSb/GaSb при периодической кратковременной выдержке ростовой поверхности слоя GaSb под потоком As в процессе роста методом МПЭ[80], и по формированию твердых растворов GaAsSb в приповерхностной области пластины GaSb в результате ее выдержки в парах As [81]. На рисунке 30 изображена условная схема механизмов замещения атомов Sb атомами As в LT-GaAsSb. Замещение $As \rightarrow Sb$ приводит к неравновесной концентрации междоузельных атомов сурьмы и их участию в преципитации при термообработке.

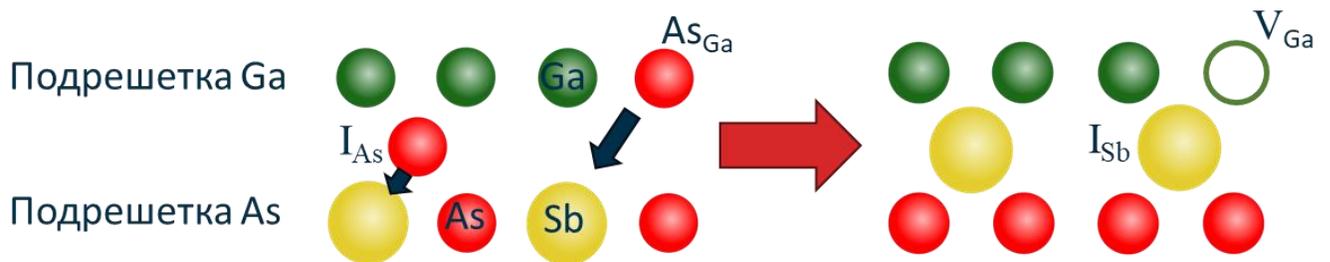


Рисунок 30. Схема механизмов замещения сурьмы избыточным мышьяком в LT-GaAsSb

В LT-GaAsSb сурьма в подавляющем большинстве случаев находится в V подрешетке. Пользуясь формулой (21), получим, что концентрация всех атомов, содержащихся в преципитатах в LT-GaAsSb равна $10,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Из них 80% атомов – сурьма. Таким образом, концентрация замещенных из пятой подрешетки атомов Sb близка к $8,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрация атомов As в стехиометрическом GaAs равна $2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, а значит номинальное значение концентрации Sb в LT-GaAs_{0,97}Sb_{0,03} равно $66 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. За счет замещения концентрация Sb в V подрешетке матрицы будет равна $57,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что соответствует доле Sb в 0,026. По данным PCA измеренная доля Sb в матрице после отжига равна 0,022, что почти на четверть отличается от номинального значения. Приведенный механизм частично описывает это различие.

Таким образом, данный механизм объясняет, как повышенное содержание сурьмы в преципитатах AsSb, так и усиленную диффузию в структурах LT-GaAsSb по сравнению с LT-GaAs.

3.2 Влияние промежуточного нагрева на формирование преципитатов

В представленном разделе обсуждается влияние промежуточного нагрева во время роста на преципитацию при постростовом отжиге в структурах LT-GaAs и LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}. В первом подразделе описываются результаты, полученные с помощью метода ПЭМ, включая особенности преципитации в слоях, подверженных и не подверженных промежуточному нагреву. Во втором подразделе обсуждаются механизмы, из-за которых промежуточный отжиг во время роста влияет на формирование преципитатов.

3.2.1. Отличия размеров преципитатов между областями, разделенными прерываниями роста

На рисунке 31 представлено изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAs, отожженного при температуре 400 °С. Темная контрастная линия, отстоящая от границы с буферным слоем на расстоянии 650 нм, соответствует промежуточной остановке во время роста, в результате которой ростовая 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 рисунке 32. Постростовой отжиг при 400 °С привел к образованию преципитатов, которые представлены на изображениях в виде мелких темных точек. Визуально средний размер преципитатов в области, подвергавшейся промежуточному нагреву, отличается от среднего размера в области, не подвергавшейся нагреву во время роста. Проведение статистического анализа геометрических размеров частиц затруднено из-за их малого размера. Оцененные средние значения преципитатов соответствуют 1-2 нм для верхнего слоя и 1.5-3 нм для нижнего.

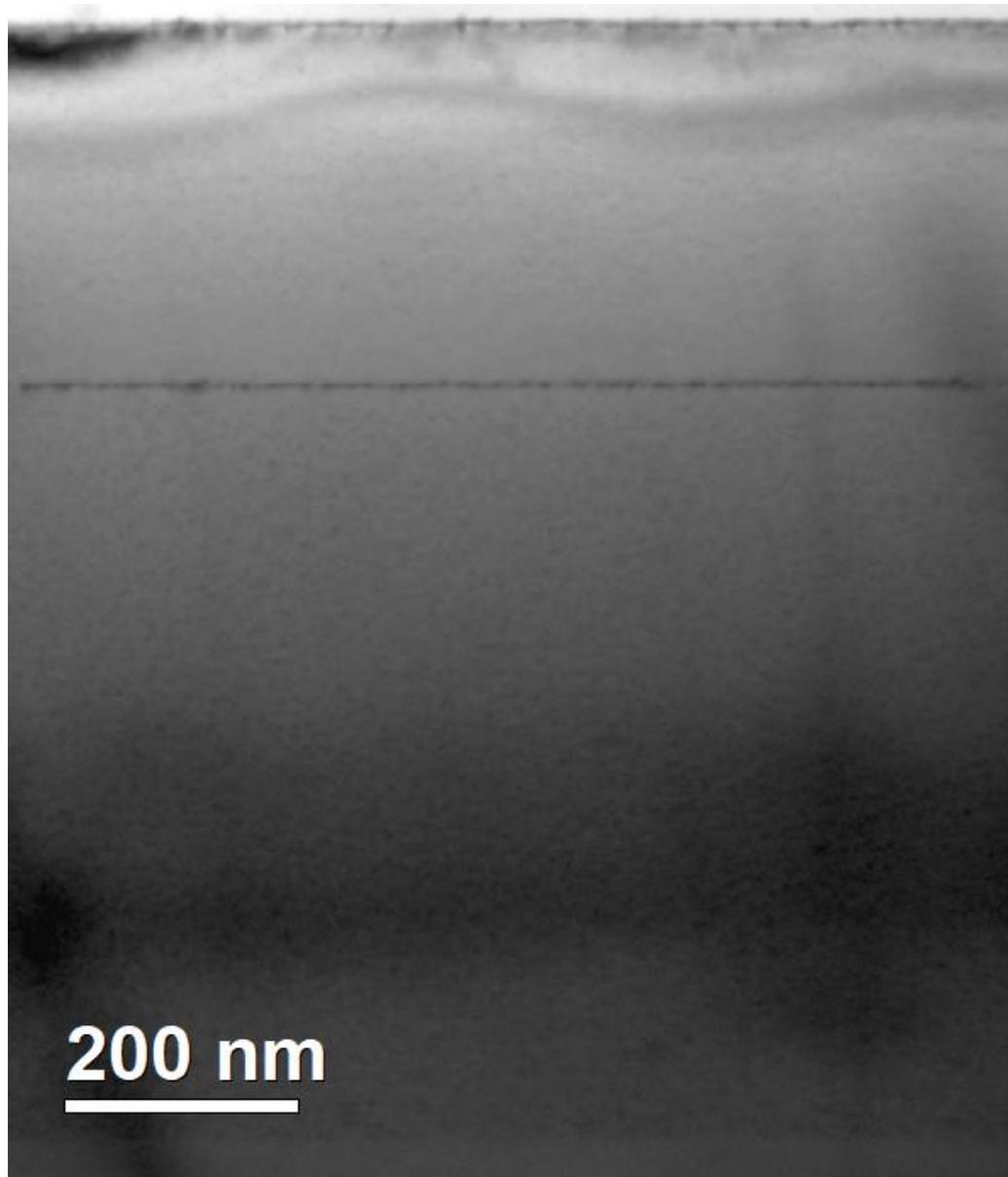


Рисунок 31. Светлопольное изображение в двухлучевых условиях ($g=002$) образца LT-GaAs в поперечном сечении (110) после отжига при 400 °C

Аналогичный эффект проявляется в образце LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, ПЭМ-изображение которого в поперечном сечении представлено на рисунке 33. Благодаря наличию в матрице сурьмы, преципитаты образуются в виде твердого раствора As_{0.2}Sb_{0.8}, при этом доля сурьмы значительно выше относительно ее доли в начальном растворе. Так как для данного образца промежуточный нагрев потребовался дважды, можно видеть в образце две соответствующие темные линии из преципитатов,

которые делят образец на три области. Судя по изображению, присутствие сурьмы значительно увеличивает средний размер преципитатов по сравнению с аналогичными 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, претерпевавшей однократный нагрев и нижней, испытывавшей двукратный промежуточный нагрев.

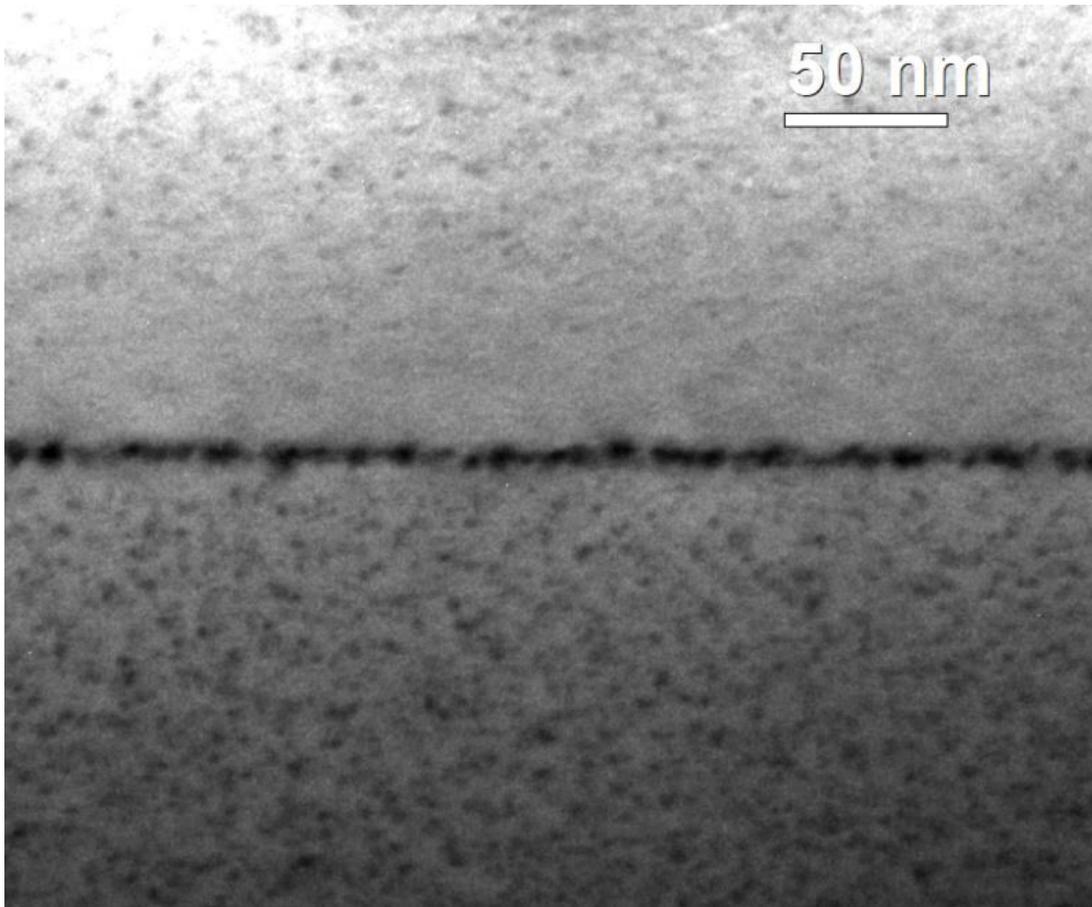


Рисунок 32. Увеличенное светлопольное изображение в двухлучевых условиях ($g=002$) участка образца LT-GaAs возле границы, отделяющей области с и без промежуточного нагрева, после постростового отжига при 400 °С

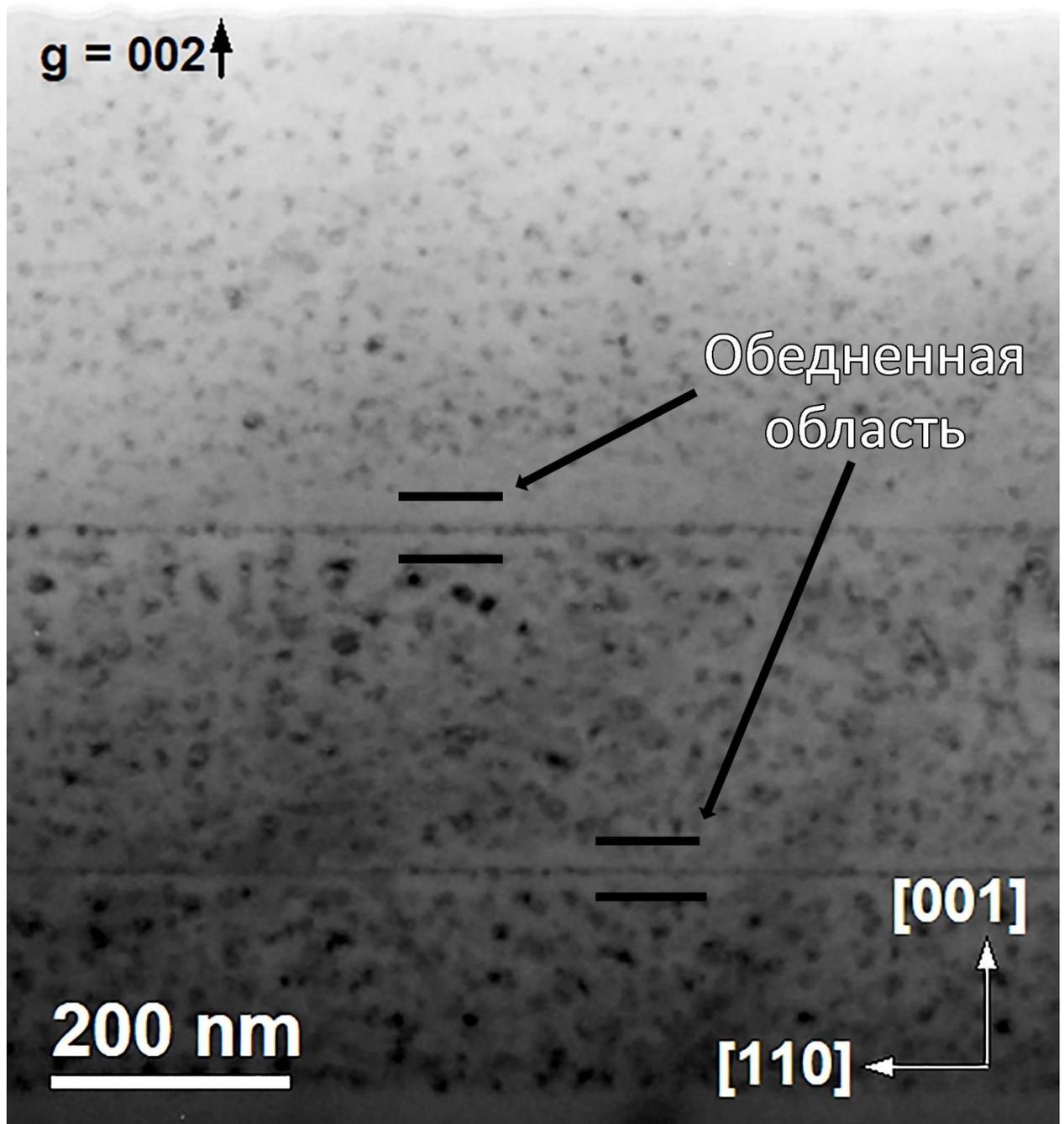


Рисунок 33. Светлопольное изображение в двухлучевых условиях ($g=002$) образца LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03} в поперечном сечении (110) после отжига при 400 °C

На рисунке 34 представлены детальные ПЭМ-изображения всех трех областей. Размер частиц в данном образце позволил провести статистический анализ характеристик ансамбля преципитатов по данным изображениям. Для определения

концентрации частиц для каждой отдельной области выбиралось место на образце примерно одинаковой толщины. Далее в каждой области методом дифракции электронов в сходящемся пучке определялась толщина ламели, пример приведен на рисунке 23. Далее считалось количество частиц и измерялась площадь выбранной области. Характерный вид исследуемых областей сравним с приведенными на изображении (Рисунок 34). Далее с этих же участков образцов собирались данные о средних размерах преципитатов в приближении, что преципитаты имеют сферическую форму. За границу преципитата бралась линия резкого изменения контраста. Также измерялся средний объем частиц в каждой области. Для этого с помощью измеренного диаметра частицы измерялся объем каждого отдельного преципитата, после чего общий объем частиц делился на их количество. При измерении концентрации и среднего размера игнорировались частицы, которые образуют линии, появившиеся вследствие промежуточного нагрева. Измерения проводились с помощью программы Digital Micrograph. Результаты представлены в Таблица 2.

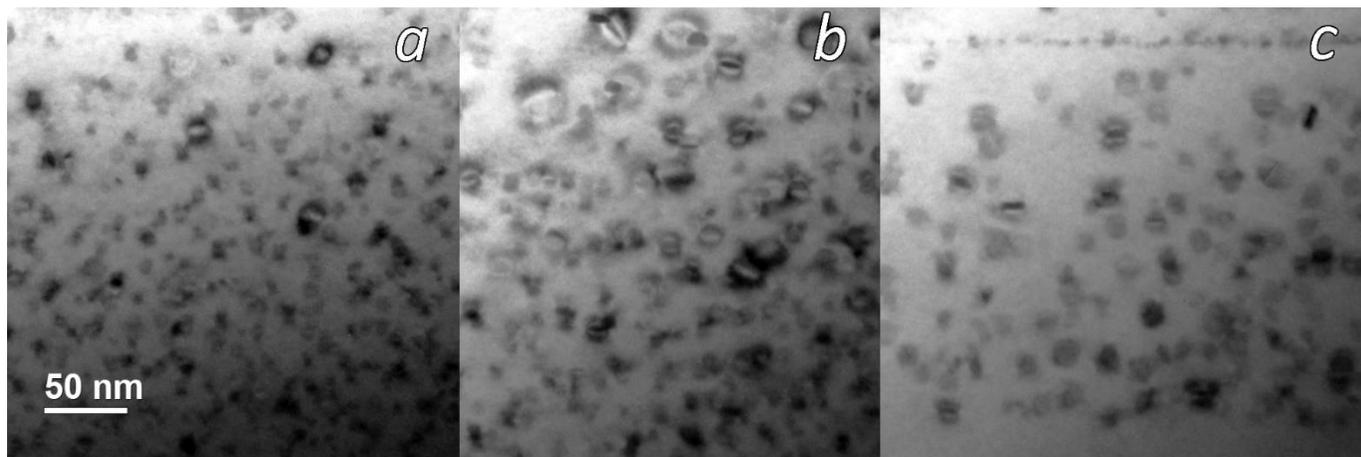


Рисунок 34. Увеличенные светлопольные изображения в двухлучевых условиях ($g=002$) (а) верхней, средней (б) и нижней (с) областей слоя LT- GaAs_{0.97}Sb_{0.03} после постростового отжига при 400 °С

В таблице указаны средний размер D_p и средний объем V_p частиц для каждого слоя. Также указаны концентрация N_p и объемная доля f частиц второй фазы,

полученная из произведения V_p и N_p . Размеры частиц в верхнем слое значительно меньше, чем в среднем и нижнем слоях, при этом концентрация в верхнем слое выше примерно в два раза. Эти результаты полностью подтверждают визуальные наблюдения о том, что процесс преципитации в верхнем слое запаздывает относительно двух других в образце, отожженном при 400 °С. Это говорит о том, что промежуточный нагрев, несмотря на относительно низкую температуру в 250 °С влияет на формирование преципитатов при постростовом отжиге. Так как увеличение размера преципитатов происходит вследствие диффузии, следует полагать, что промежуточный нагрев ее активизирует.

При этом небольшое отставание можно наблюдать и в среднем слое, относительно нижнего, но оно относительно невелико, что может говорить о том, что второй нагрев меньше влияет на процессы формирования преципитатов при постростовом отжиге, откуда становится понятно, что влияние промежуточного нагрева ограничено.

Таблица 2 - Параметры ансамбля частиц второй фазы в LT- GaAs_{0.97}Sb_{0.03} после постростового 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

Темные линии, соответствующие промежуточному нагреву, являются центрами гетерогенного образования зародышей. Этот механизм более эффективен, чем гомогенное зародышеобразование, из-за чего на этой линии начинают формироваться преципитаты и эффективно обеднять слои, пересыщенные As, вокруг себя, что также

наблюдается по изображениям. На рисунке 33 выделены обедненные области. Эти линии будут выступать преградой для обмена материалом между областями, на которые они делят эпитаксиальный слой, и преципитация в них будет происходить изолировано друг от друга. При этом преципитаты, находящиеся в непосредственной близости с обедненным слоем, будут расти медленнее. Так как преципитат эффективно поглощает материал на расстоянии, сравнимом с его диффузионной длиной, ее можно оценить по толщине обедненной области. Для этого по изображению строился профиль интенсивности вдоль направления роста, при этом информация собиралась интегрально со всей площади изображения. На получившемся профиле в местах, соответствующих обедненным областям, находились максимумы интенсивности, по полуширине которых диффузионная длина оценивается в величину ~ 6 нм.

3.2.2 Особенности преципитации на начальных этапах

Считается, что при 250 °С формирования преципитатов не происходит. Однако приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что промежуточный нагрев стимулировал преципитацию в нижних слоях при последующем постростовом отжиге. Это могло произойти в случае, если при такой низкой температуре активировалась диффузия. Антиструктурные дефекты As_{Ga} содержатся в GaAs в галлиевой подрешетке. Диффузия в данной подрешетке осуществляется по вакансионному механизму. И ее скорость зависит от концентрации вакансий галлия, которая, в свою очередь, значительно возрастает с понижением температуры роста и для 200 °С превышает 10^{18} см^{-3} , что значительно усиливает диффузию в таком материале. Описываемые выше образцы выращивались при температуре 150 °С, поэтому концентрация вакансий выше 10^{19} см^{-3} по данным ПЭМ, РСА и оптических методов. Коэффициент диффузии выражается следующим образом:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_f + E_m}{kT}\right), \quad (26)$$

где, E_f – энтальпия формирования вакансии галлия (V_{Ga}), а E_m – энтальпия миграции. В LT-GaAs концентрация антиструктурных дефектов в исследуемых образцах равна $6.5 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ по данным ПЭМ. Отношение концентрации вакансий галлия к концентрации антиструктурных дефектов практически постоянное и равно, примерно 1/3 [15], из чего можно заключить, что при описании диффузии неотожженных образцов энтальпией формирования в показателе экспоненты можно пренебречь ввиду их высокой концентрации. Диффузия в таких структурах будет определяться только энтальпией миграции, так как для ее активации не требуется затраты энергии на формирование вакансии. Но этот эффект не является стационарным, так как неравновесные вакансии со временем будут аннигилировать на границах с преципитатами, поэтому наиболее выраженным этот эффект будет только в начальный момент формирования преципитатов. Учитывая, что $E_f \approx 3.2$ эВ [82], а $E_m \approx 1.5$ эВ [83–85], сведение энергии активации только к энтальпии миграции 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} .

Как обсуждалось в разделе 1.1.2, для того чтобы сформировавшийся зародыш оказался устойчивым и мог развиваться дальше, его радиус должен быть больше критического, который описывается выражением (1). Процесс формирования преципитата может сопровождаться увеличением внутренней энергии системы за счет появления напряжений, поэтому на формирование устойчивого преципитата также влияет и то, какую упругую энергию в нее вносит сформированный преципитат. С учетом этого выражение видоизменяется следующим образом:

$$r^* = \frac{2\sigma v_a}{kT \ln S - E_{el}}, \quad (27)$$

где σ – межфазное натяжение, v_a – атомный объем, S – пересыщение второй фазой. Пересыщение определяется, как отношение количества растворенного вещества к

количеству вещества в насыщенном растворе. Упругую энергию нановключения можно оценить, как [86]

$$E_{el} = \frac{8\pi(1+\nu)}{3(1-\nu)} G \left(\frac{\Delta v_a}{v} \right)^{2/3} r^3, \quad (28)$$

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 несущественен 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 [87]. Так как избыточный мышьяк в LT-GaAs содержится в основном в виде антиструктурных дефектов, за пересыщение бралось отношение исходной концентрации As_{Ga} к равновесной. Исходная концентрация согласно данным ПЭМ равна $6,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (Таблица 1).

Равновесную концентрацию антиструктурных дефектов можно оценить из выражения

$$[As_{Ga}] = N_{Ga} \exp(-E_f/kT), \quad (29)$$

где N_{Ga} – концентрация атомов в катионной подрешетке, а E_f есть энтальпия формирования антиструктурного дефекта. Используя приведенную выше энтальпию формирования As_{Ga} , равную 1.6 эВ [84], получим концентрацию порядка 10^7 см^{-3} , принимая за T температуру промежуточного нагрева $250 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 [88]. Таким образом, возникший зародыш не диссоциирует и при следующем отжиге продолжит расти.

В $\text{LT-GaAs}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ в формировании частиц новой фазы участвует Sb, которая диффундирует по межузельному механизму. Так как параметр решетки сурьмы выше, очевидно, упругая энергия таких объектов выше, чем мышьяковых. Величина упругой энергии пропорциональна радиусу в кубе, однако, при исключительно малом размере зародыша вклад энергии упругих сил оказывается несущественным по сравнению с энергией, выделяющейся при фазовом переходе. В этом случае вкладом упругой энергии на критический радиус можно пренебречь. Поэтому и в образцах $\text{LT-GaAs}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$, как и в LT-GaAs , процесс зародышеобразования также, можно полагать, является беспороговым.

Так как стационарная концентрация зародышей достигается в течение 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 неотожженном слое. Поэтому выпавшие частицы в таких слоях имеют значительно меньший размер при отжиге в $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3 Микроструктура преципитатов AsSb в образцах LT-GaAsSb

В данном разделе обсуждается отличие кристаллографии преципитатов и их зависимость от температуры постростового отжига, размеров и других параметров. Подробное описание исследуемых образцов уже приведено в подразделе 3.1.1, поэтому здесь не дублируется. В первом подразделе представлены результаты исследования микроструктуры преципитатов AsSb методом ВРЭМ, приводятся доказательства присутствия ориентационных соотношений (ОС) в преципитатах AsSb, не соответствующих обнаруженным ранее. Во втором разделе обсуждаются возможные причины отличия кристаллографии в преципитатах As и AsSb и условия, при которых проявляются необычные ОС.

3.3.1 Результаты исследования микроструктуры преципитатов LT-GaAsSb

Микроструктура и ориентационные соотношения с матрицей преципитатов As в LT-GaAs детально исследованы A. Claverie and Z. Liliental-Weber [25]. Установлено, что они имеют обычную для мышьяка ромбоэдрическую решетку с пространственной группой симметрии $R\bar{3}m$. Ромбоэдрическую решетку часто описывают как гексагональную, и далее в тексте будут использоваться индексы плоскостей и направлений в гексагональной установке. Частицы As встроены в матрицу LT-GaAs таким образом, что их оси симметрии 3-го порядка оказываются параллельны, т.е. ось c частицы совпадает с одной из осей $\langle 111 \rangle$ матрицы, т.е. параллельными оказываются плоскость $(0003)_p$ частицы и одна из четырех плоскостей $\{111\}_m$ матрицы. Полные ориентационные соотношения, выглядят следующим образом:

$$(0003)_p \parallel \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}_m \text{ и } \langle \bar{1}\bar{2}\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m,$$

где индексы p и m относятся к частице и матрице, соответственно. В дальнейшем, для краткости, такие ОС будут называться «классическими». Из-за того, что в матрице GaAs существует 4 полностью эквивалентные плоскости типа $\{111\}$, преципитат ориентируется относительно одной из них случайно. Из-за чего в поперечном сечении

(110) встречается 4 различных сечения кристаллической решетки преципитата, которым также соответствуют различные дифракционные картины, при этом все они встроены в матрицу эквивалентно. На рисунке 35 приведено моделирование картин дифракции в оси зоны [110] GaAs, соответствующих преципитатам с классическими ОС, встроеным в матрицу GaAs, где приведено только два из 4 эквивалентных положений преципитата. Два других можно получить, путем отражения рефлексов от преципитатов относительно оси матрицы $\langle 002 \rangle$. При этом картина на рисунке 35 (a) перейдет сама в себя.

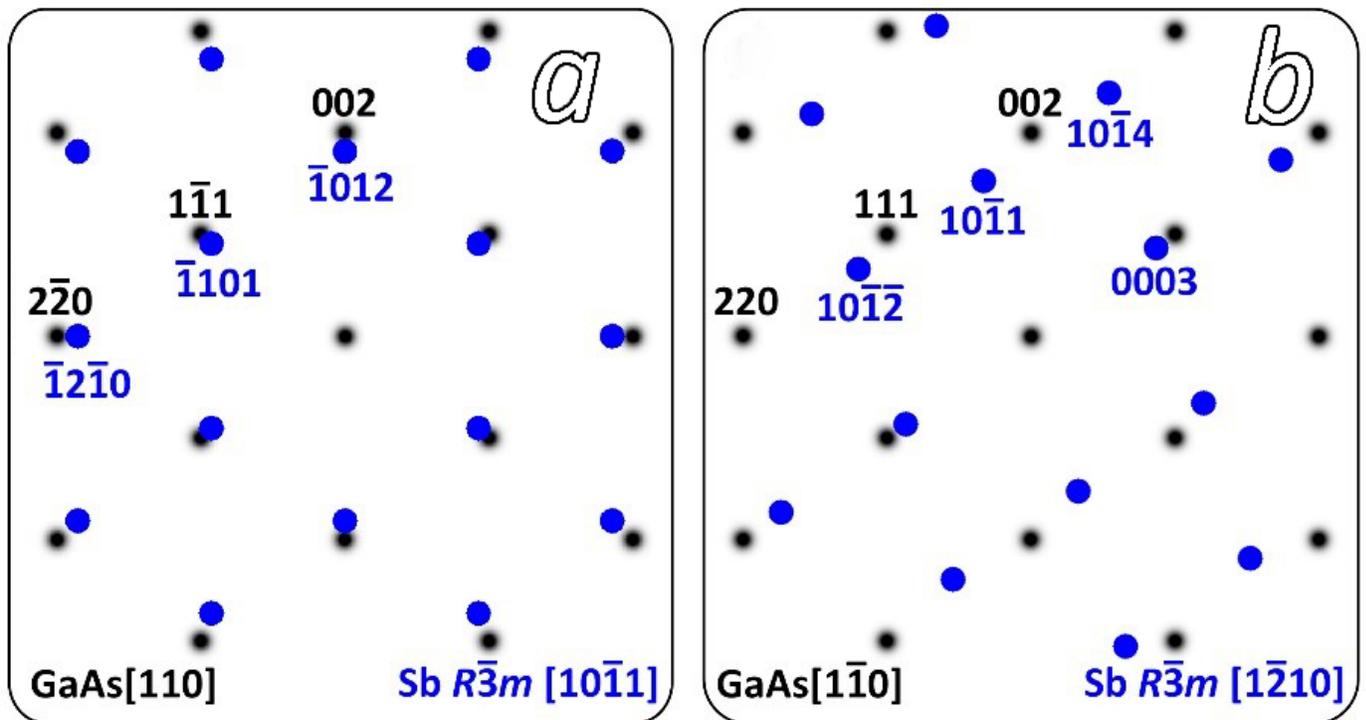


Рисунок 35. Моделирование картин дифракции от преципитатов (синим цветом) в матрице LT-GaAs (черным цветом) в поперечном сечении (110) в двух эквивалентных положениях в матрице для классических ОС

Преципитаты в LT-GaAsSb исследовались в [24,25], где было показано, что доля сурьмы в образующихся частицах AsSb превышает 60% и может достигать 90%. При этом и фаза, и ориентационные соотношения таких частиц остаются классическими.

Но в работах [26,45] также приведены примеры редко встречающихся объектов, кристаллография которых не соответствует классической.

На рисунке 36 представлено изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAsSb, отожженного при 400 °С, а также картины дифракции, полученные с различных мест. На них цветом выделены рефлексы, не соответствующие матрице. Дифракционные максимумы, располагающиеся в центре красных окружностей, соответствуют классическим ОС, а те, что находятся в центре желтых окружностей, не соответствуют им. Промежуточный нагрев во время роста разделил образец на три области с различными средними размерами преципитатов. Как можно судить по картинам дифракции, отличается также и кристаллография объектов. На картине дифракции верхнего слоя видны слабые рефлексы, лежащие строго на оси [110] матрицы. Также на ней видны еще более слабые рефлексы, которые возникли в результате двойной дифракции, поэтому их нельзя учитывать при характеристике кристаллической структуры.

Примерно в этой же области обратного пространства на картине дифракции, полученной со среднего слоя, также видны максимумы интенсивности. Однако вместо одного рефлекса присутствуют два, которые отклонены симметрично относительно оси [110] на ≈ 3 градуса. Аналогичная пара рефлексов присутствует на картине дифракции, полученной от нижней области, однако, помимо этого, наблюдаются рефлексы от классических ОС, которые выделены красным цветом. Измеренное по рефлексам межплоскостное расстояние равно $d = 2.9 \text{ \AA}$.

Исходя из того, что нижний слой подвергался промежуточному нагреву дважды, а значит, и процесс развития преципитатов в нем находится в более поздней стадии, можно заключить, что состояние кристаллической структуры, не соответствующего классическим ОС, находится на начальных этапах преципитации и предшествует формированию частиц с классическими ОС.

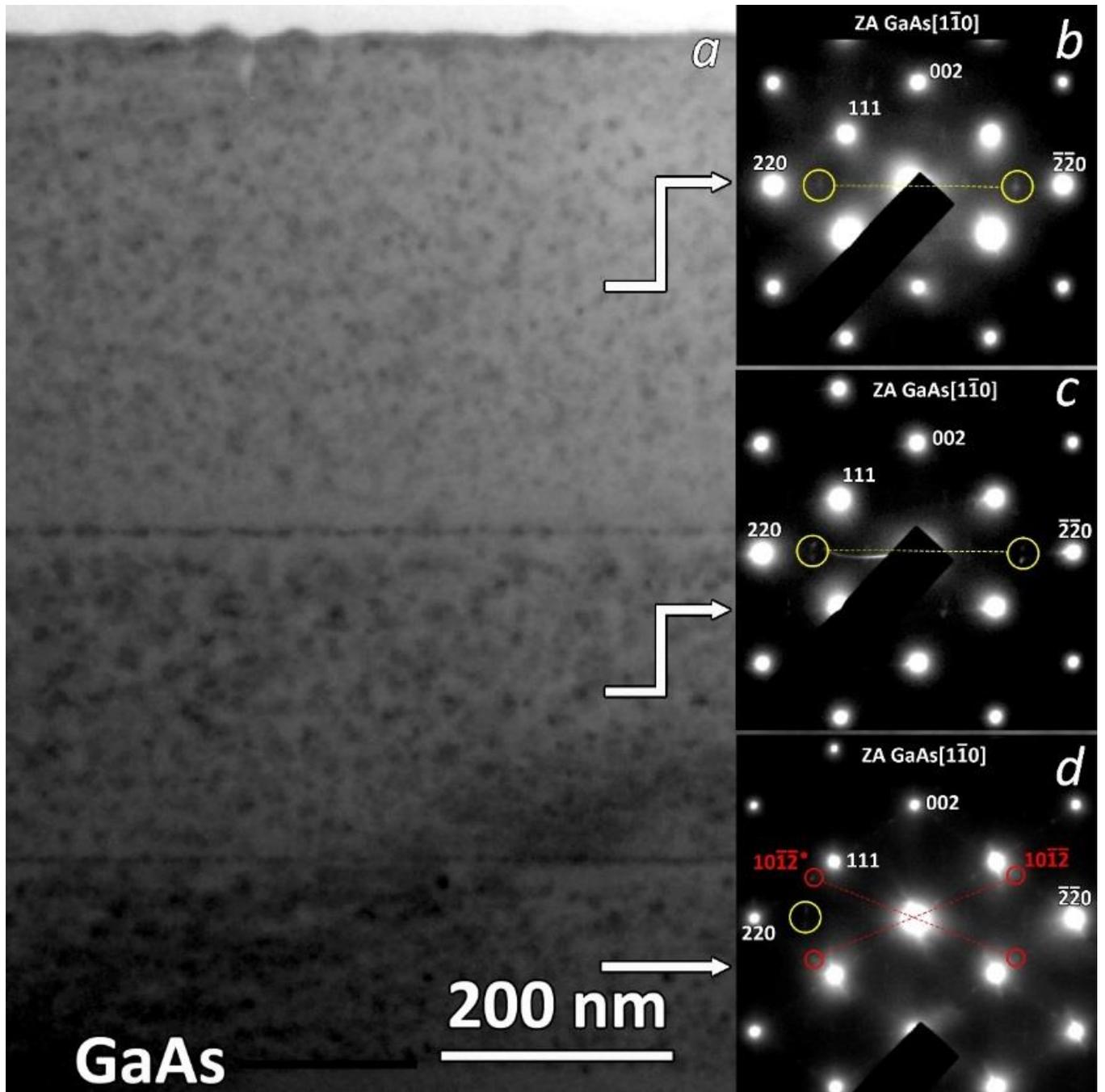


Рисунок 36. Светлопольное ПЭМ изображение образца, отожженного при 400 °С, в действующем рефлексе 002 (а) и картины электронной микродифракции от различных областей эпитаксиального слоя LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}. Желтыми окружностями отмечены нетипичные рефлексы.

Преципитаты в данном образце также исследовались методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. В каждом слое

анализировалось несколько десятков частиц. Часть из них соответствовала классическим ОС. Однако большинство частиц не соотносились с ними. Примеры наиболее частых структур подобного типа и соответствующие им БПФ (быстрое преобразование Фурье) приведены на рисунке 37.

Картины БПФ на рисунке 37(e, f) соответствуют картинам дифракции, приведенных на рисунке 36. Также получены изображения преципитатов БПФ-картины от которых не соответствовали ни классическим ОС, ни другим ранее полученным картинам дифракции (Рисунок 37(d)). Это объясняется тем, что интенсивность таких рефлексов значительно меньше, и объемная доля преципитатов с неклассической структурой не всегда достаточна для того, чтобы получить сигнал удовлетворительной для детектирования величины в данных структурах. Кроме того, преципитаты, аналогичные представленному на рисунке 37(d), встречаются повсеместно и не являются редкими. Поэтому полученные на картине БПФ максимумы можно использовать в качестве источника информации о межплоскостных расстояниях и ОС с матрицей данной кристаллической структуры преципитата.

Из полученных экспериментально картин дифракции и БПФ были определены межплоскостные расстояния и углы между кристаллическими плоскостями преципитата и плоскостями матрицы. Моделирование картин дифракции от второй фазы и ОС, наиболее соответствующих полученным данным, представлено на рисунке 38, где синим обозначены рефлексы от преципитата, а черным – рефлексы от матрицы. Так как все четыре плоскости $\{110\}$ матрицы эквивалентны, преципитаты одной фазы и ОС с матрицей при наблюдении в одной из них будут представлены в 4 различных проекциях, повернутых друг относительно друга на 90 градусов вокруг оси $[001]$ матрицы. Для каждого отдельного случая на рисунке 38 приведено только две проекции. Две другие подобны и их можно получить, отразив синие рефлексы

относительно плоскости, перпендикулярной изображению, проходящей через ось $[001]$ матрицы.

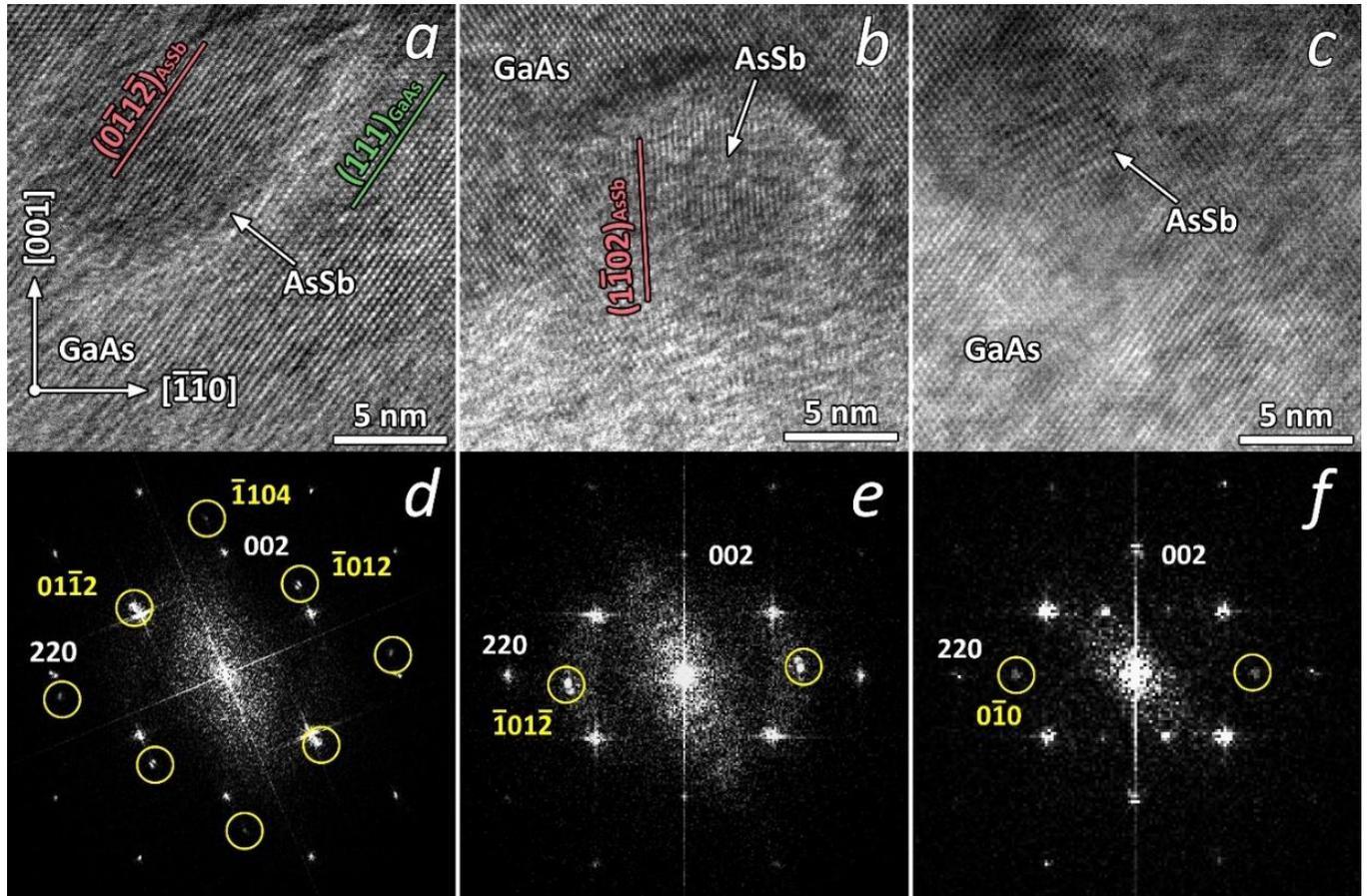


Рисунок 37. ВРЭМ изображения преципитатов AsSb в LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, отожженном при температуре 400 °С (a,b,c), и соответствующие им картины БПФ (d,e,f). Желтыми окружностями отмечены рефлексы от второй фазы

На рисунке 38 (a) представлено моделирование кубической решетки, а на рисунке 38 (b, c) – ромбоэдрических, ориентированных различным образом. Все картины похожи, но тем не менее имеют некоторые отличия, которые позволяют их однозначно различать. Все они, по большей мере, видны на картинах в нижней части рисунка. Так, для кубической решетки рефлексы типа 010 от преципитата лежат строго на оси матрицы $[110]$, что отличается от случая на рисунке 38 (c), где рефлексы слегка отклонены от нее. В случае, показанном на рисунке (b), на месте обсуждаемых рефлексов пунктиром нарисованы окружности.

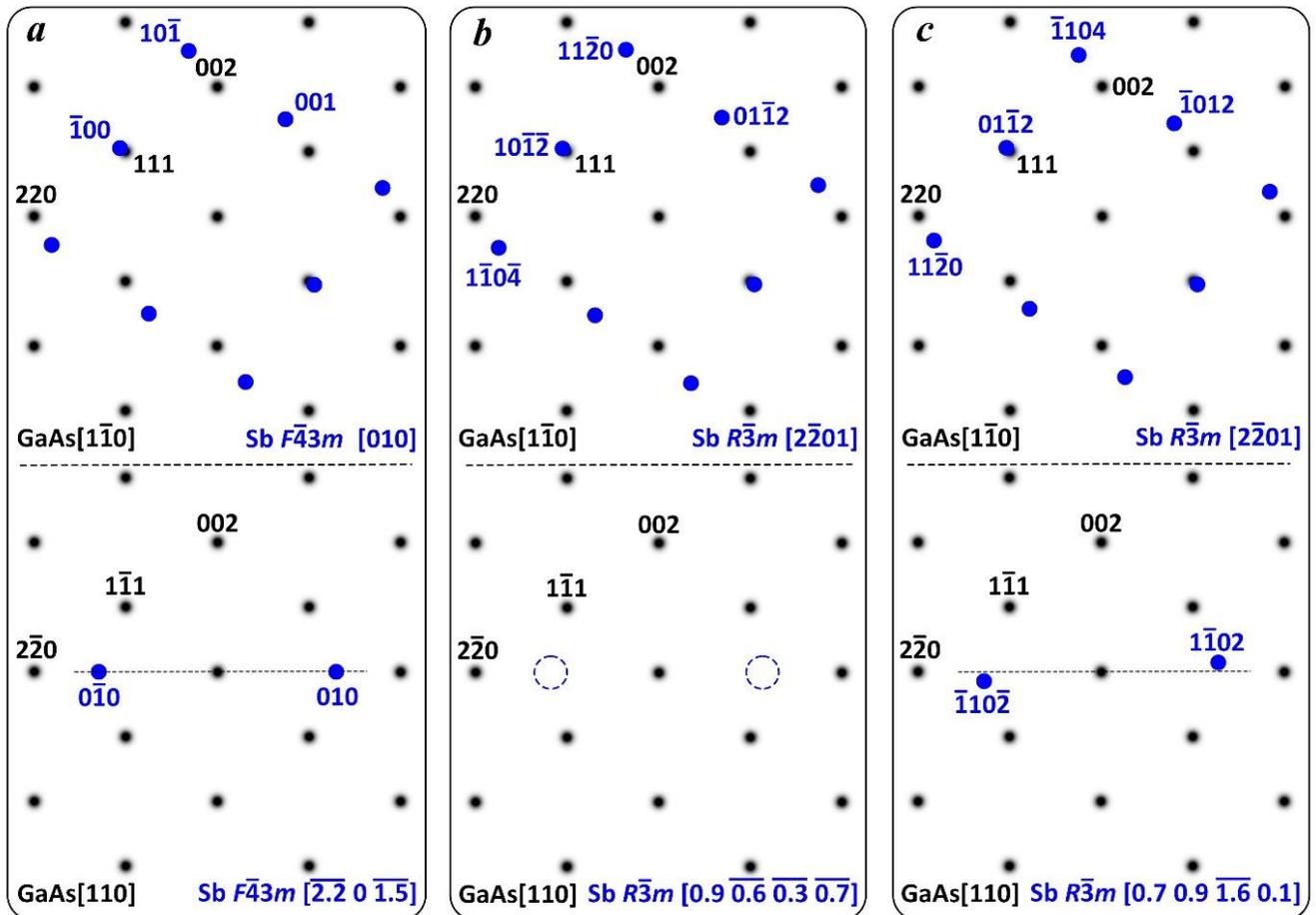


Рисунок 38. Моделирование картин дифракции преципитатов Sb в матрице GaAs, соответствующее наиболее близким к экспериментальным данным положениям рефлексов; синим представлены рефлексы преципитатов, черным – рефлексы матрицы

Строго говоря, при данной ориентации рефлексы от преципитатов не возникают, так как они отклонены от плоскости изображения на несколько градусов аналогично тому, как отклонены от оси $[110]$ матрицы рефлексы на нижней части изображения рисунке 38 (c). Однако из-за того, что преципитаты имеют относительно небольшие размеры, соответствующие им узлы обратной решетки будут уширены. В совокупности с тем, что дифракционные условия могут быть неидеальными, не исключено, что даже при реализации варианта на рисунке 38 (b) узлы обратной решетки, обозначенные пунктирными окружностями, могут проявляться и их будет сложно отличить от случая на рисунке 38 (a). На рисунке 39 приведен пример

характерной для образца LT-GaAsSb, отожженного при 400 °С, дифракции. На нем видно, что рефлексы от второй фазы, обозначенные стрелками, лежат строго на осях типа $\{110\}$ матрицы. В случае, если бы в структурах реализовывались ОС, приведенные на рисунке 38 (b), то данные рефлексы были бы отклонены от оси на несколько градусов, поэтому можно заключить, что данный случай не реализуется в исследуемых образцах.

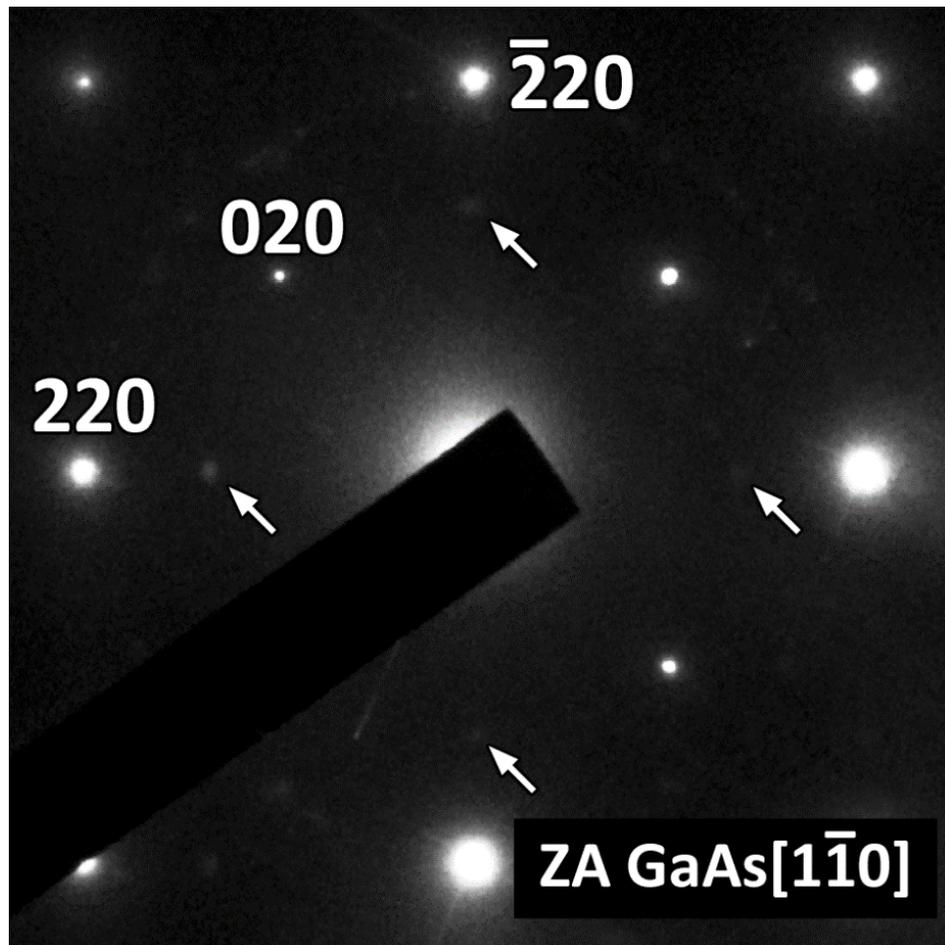


Рисунок 39. Дифракционная картина от образца LT-GaAsSb, отожженного при 400 °С в оси зоны $[001]$

Кубическая фаза сурьмы не является стабильной, однако она встречается вне нормальных условий [27,89,90]. Как видно по картине дифракции, она слабо согласуется с матрицей и может испытывать достаточные напряжения для ее формирования. Однако подобные картины встречаются только в области, где средний

размер преципитатов мал, из-за чего решетка частиц сильнее подвержена влиянию матрицы на свою кристаллическую структуру. Из-за того, что отличия между кубической и ромбоэдрической фазой на картинах дифракции малы, подобное расположение рефлексов в обратном пространстве может быть также вызвано небольшим искажением ромбоэдрической решетки, поэтому нет однозначных доказательств того, что в данных структурах встречается кубическая фаза. Но если это действительно кубическая фаза, то она имеет следующие ОС с матрицей:

$$\{\bar{1}00\}_p \parallel \{111\}_m \text{ и } \langle 0\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m.$$

Обнаруженная ромбоэдрическая решетка определяется однозначно и имеет следующие соотношения с матрицей:

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

На рисунке 40 (а) приведено изображение образца LT-GaAsSb, отожженного при 500 °С, и соответствующая картина дифракции (Рисунок 40 (b)). На ней располагаются ряды рефлексов от второй фазы, выделенные зеленым овалом. Этот эффект проявляется из-за возникновения двойной дифракции. Истинные рефлексы соответствуют классическим ОС и выделены на изображении красными окружностями.

Несмотря на то, что на картине дифракции видны только рефлексы, соответствующие классическим ОС, при детальном исследовании высокоразрешающими методами были обнаружены объекты с неклассическими ОС (Рисунок 40 (с)). БПФ (Рисунок 40 (d)) подтверждает, что внутренняя структура не соответствует классическим ОС. Таким образом, в образцах LT-GaAs Sb, отожженных при 500 °С, встречаются неклассические объекты. Но ввиду того, что рефлексы от них не регистрируются на картинах дифракции, их доля значительно меньше, чем доля преципитатов второй фазы с классическими ОС.

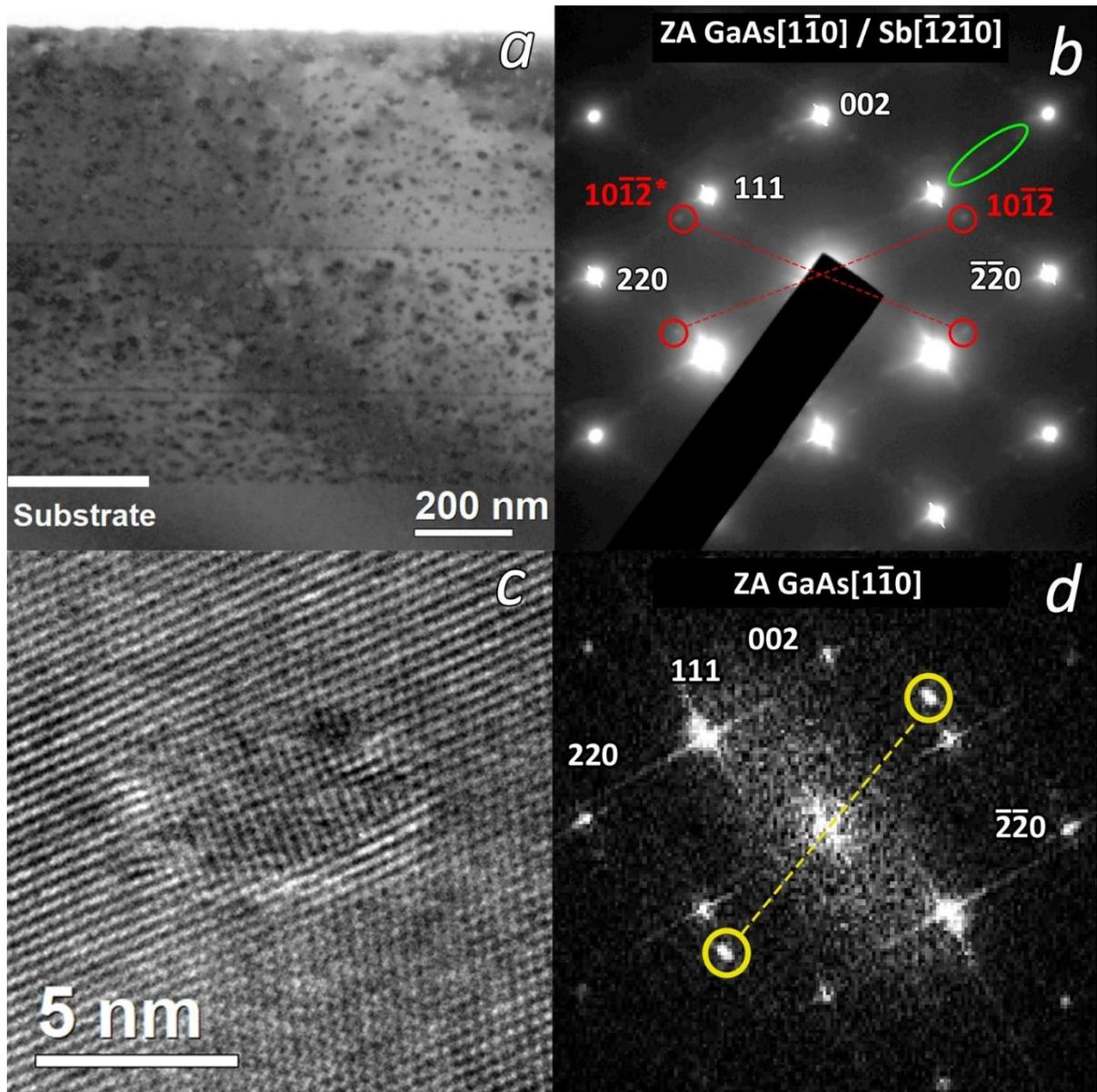


Рисунок 40. Данные с ПЭМ для образца GaAsSb, отожженного при 500 °C: а) Общий вид в поперечном сечении (110) в условиях действующего рефлекса 002; б) Типичная картина дифракции; в) Изображение в высоком разрешении преципитата, не соответствующего классическим ОС и БПФ этого изображения (d)

Аналогичные результаты были получены при исследовании образца, отожженного при 600 °C, изображение которого представлено на рисунке 41. На изображении в поперечном сечении отчетливо проявляются дислокации – темные линии на изображении, соединяющие несколько преципитатов. Также, вследствие

относительно высокой температуры отжига, стали проявляться дефекты на поверхности структуры.

На картине дифракции желтой окружностью выделен очень слабый рефлекс, не соответствующий классической ориентации. Данная картина не является типичной – во всех остальных полученных картинах дифракции этого рефлекса нет. Однако это является свидетельством того, что преципитаты с неклассическими ОС все же встречаются в слоях, отожженных при этой температуре. Исследования методом высокого разрешения не позволили обнаружить других свидетельств наличия неклассической фазы.

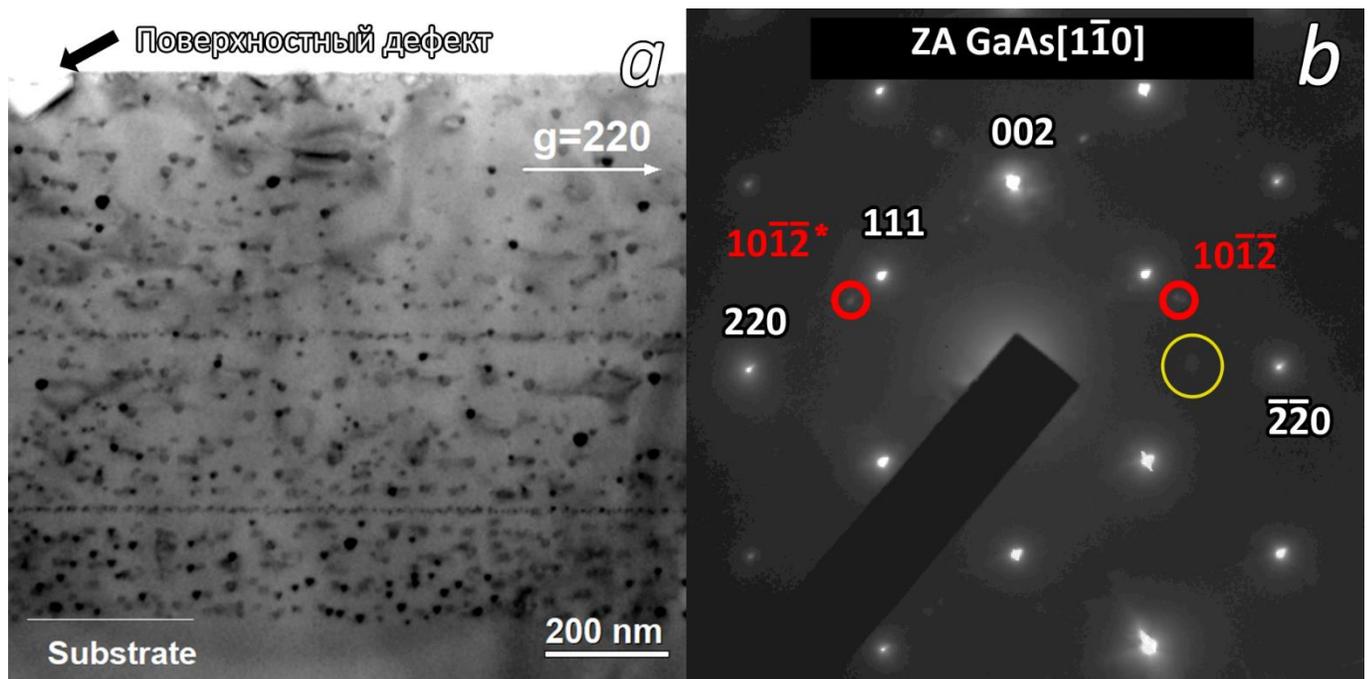


Рисунок 41. Светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения эпитаксиального слоя $\text{LT-GaAs}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}/\text{GaAs}$ в оси зоны $[1\bar{1}0]$ (a) и соответствующая картина дифракции электронов (b) после отжига при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$.

ПЭМ-изображение поперечного сечения образца LT-GaAsSb , отожженного при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$, представлено на рисунке 42(a). Красными окружностями на картине дифракции выделены самые сильные рефлексы от второй фазы, соответствующие плоскостям $\{10\bar{1}\bar{2}\}$ AsSb ромбоэдрической фазы. Измеренное

межплоскостное расстояние $d=3.04 \text{ \AA}$. Рефлексы повернуты относительно соответствующих осей $\langle 111 \rangle$ матрицы на 13° .

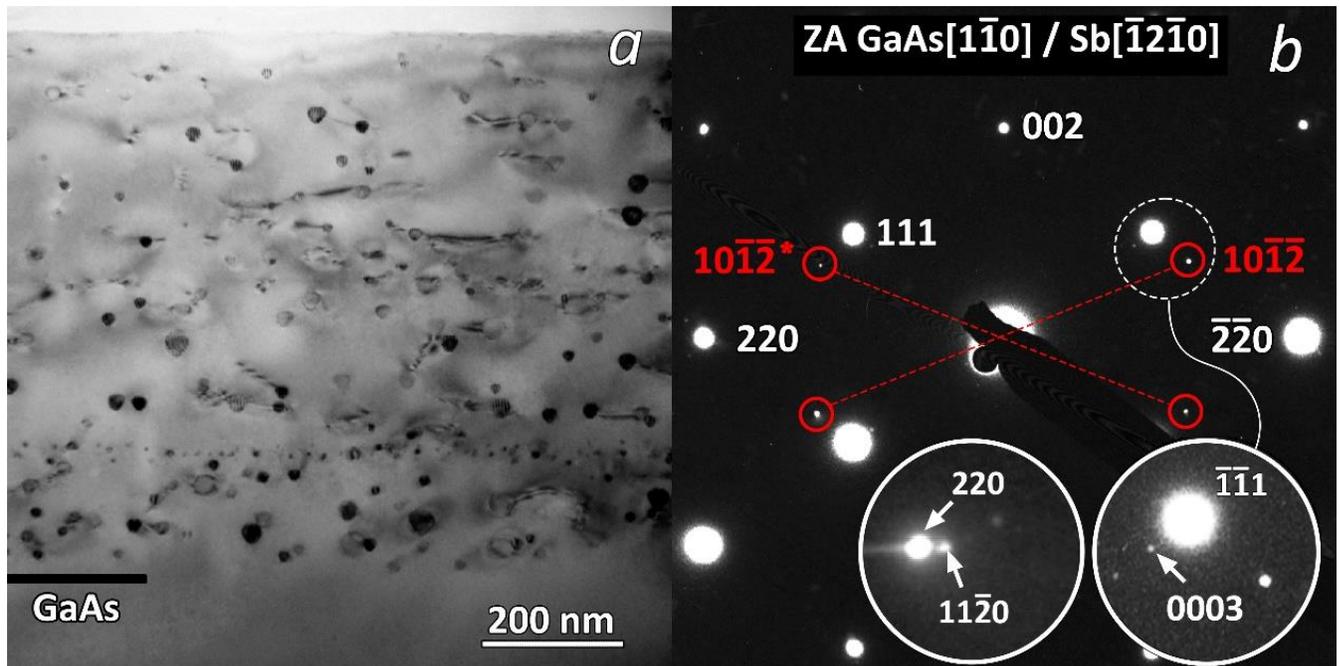


Рисунок 42. Светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения эпитаксиального слоя LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}/GaAs в оси зоны $[1\bar{1}0]$ (a) и соответствующая картина дифракции электронов (b) после отжига при температуре 800°C . Красными окружностями отмечены рефлексы второй фазы. Звездочкой обозначена 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 этом изображении обнаруживаются рефлексы, лежащие вдоль направления типа $\langle 111 \rangle$ матрицы, которые приведены в увеличенном масштабе в нижнем правом углу изображения. Эти рефлексы соответствуют плоскостями (0003) этой же фазы. Измеренное межплоскостное расстояние, соответствующее этому максимуму, равно 3.76 \AA . В нижней центральной части картины дифракции расположена вставка с другой картины дифракции, которая получена в близких дифракционных условиях, но отличающихся поворотом образца на величину $\sim 1^\circ$. На ней проявляется рефлекс, соответствующий плоскостям $\{11\bar{2}0\}$, который лежит на линии, соединяющей рефлексы типа 220 матрицы. Измеренное расстояние,

соответствующее этому рефлексу $d = 2.10 \text{ \AA}$. Область снимка на рисунке 42 не содержит поверхностных дефектов, однако они также встречаются на это образце.

Взаимное расположение рефлексов относительно отражений от матрицы и приведенные выше измеренные межплоскостные расстояния позволяют сделать вывод, что частицы второй фазы имеют ромбоэдрическую решетку. При этом необходимо принимать во внимание тот факт, что из-за наличия в матрице инверсионной оси четвертого порядка, максимумы будут проявляться в различных местах дифракционной картины несмотря на то, что относительно матрицы они встроены эквивалентно. Так, например, на рисунке 42(b) красным подписаны рефлексы от одной и той же плоскости, но звездочкой (*) отмечен рефлекс от группы преципитатов, развернутых на 180° относительно других преципитатов, дающих рефлекс $11\bar{2}0$. Ориентация частиц относительно матрицы соответствует классической ориентации, характерной для чистых преципитатов мышьяка в матрице GaAs.

Результаты, полученные методом ВРЭМ, подтверждают полученные по дифракционным картинам данные по микроструктуре и ориентации частиц в образце LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03} после отжига 800°C . Примеры типичных изображений преципитатов в высоком разрешении приведены на рисунке 43. Кроме того, на этом же рисунке приведены БПФ-картины соответствующих изображений.

На рисунке 43 (a, b) зеленым цветом показаны плоскости матрицы, а красным плоскости преципитатов. Рисунок 43а 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 плоскостям (0003) и $\{10\bar{1}\bar{2}\}$. Соответствующая изображению картина БПФ для одной частицы (Рисунок 43.(с)) 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 42(b)).

На рисунке 43(b) ВРЭМ изображение преципитата, чья кристаллическая решетка развернута на 90 градусов вокруг оси [001] относительно представленной на рисунке 43(a). Плоскости преципитата параллельны плоскостям 220 матрицы, что также видно на соответствующем БФП изображении (Рисунок 43(d)). В правом нижнем углу приведена увеличенная область картины БПФ, где находятся максимумы, как от плоскостей матрицы, так и плоскостей преципитата. Такая картина также соответствует приведенным ранее картинам дифракции.

Также исследовался образец LT-AlGaAs(Sb), выращенный при температуре подложки 200 °С. Проведение промежуточных нагревов не требовалось, что связано с повышенной, относительно обсуждаемых LT-GaAs и LT-GaAsSb, температурой роста. Толщина низкотемпературного слоя 1 мкм. Образец LT AlGaAsSb, отличается тем, что содержит алюминий, мольная доля которого 0.3. Изображение образца в поперечном сечении и соответствующая ему картина дифракции приведены на рисунке 44.

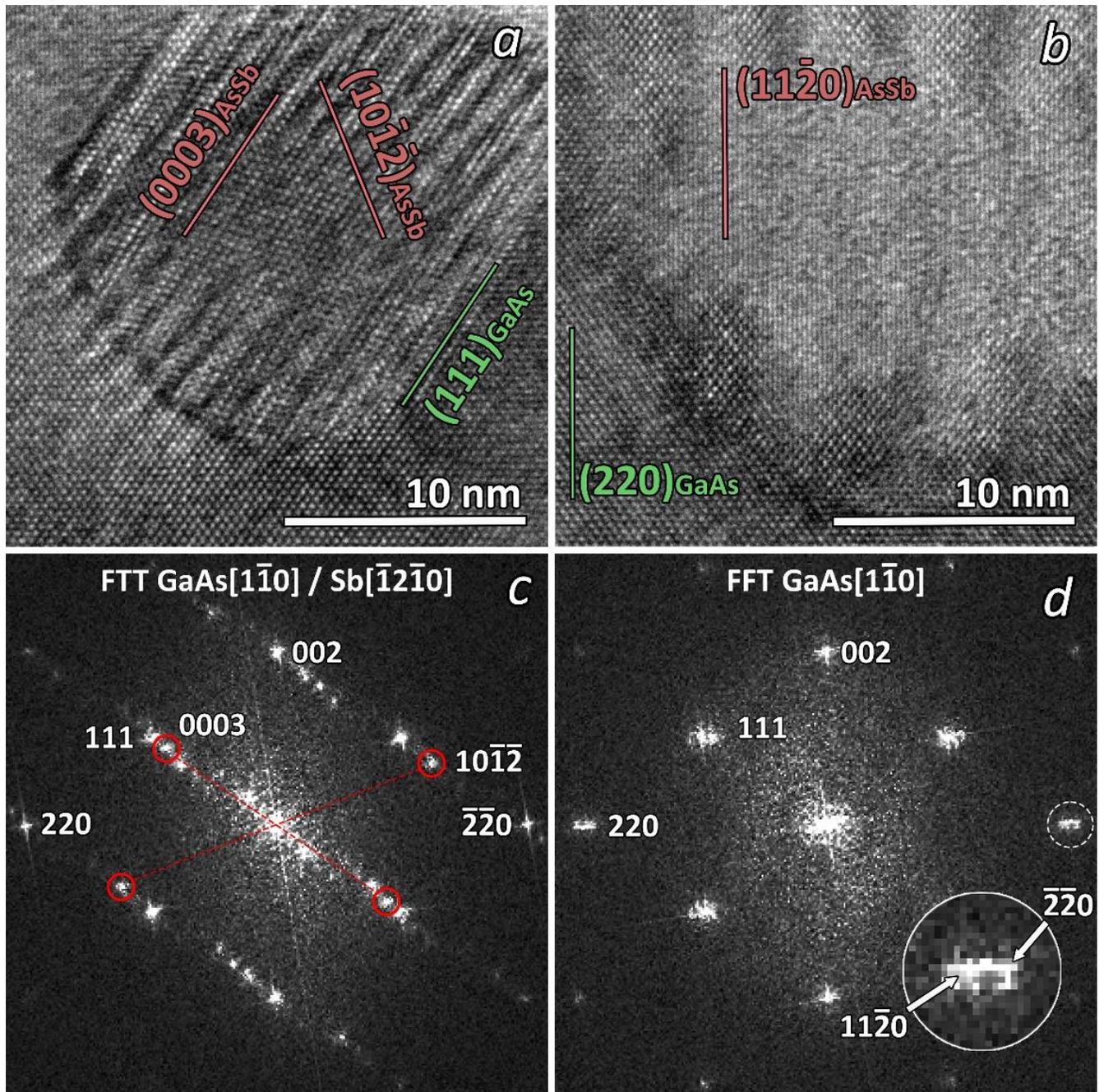


Рисунок 43. ВРЭМ изображения преципитатов AsSb в LT-GaAs_{0.97}Sb_{0.03}, отожженном при температуре 800 °C (a, b) и соответствующие им картины FFT (c,d). Вставка: увеличенный фрагмент дифракционной картины в окрестности рефлекса $2\bar{2}\bar{0}$ матрицы, отмеченного штриховой окружностью

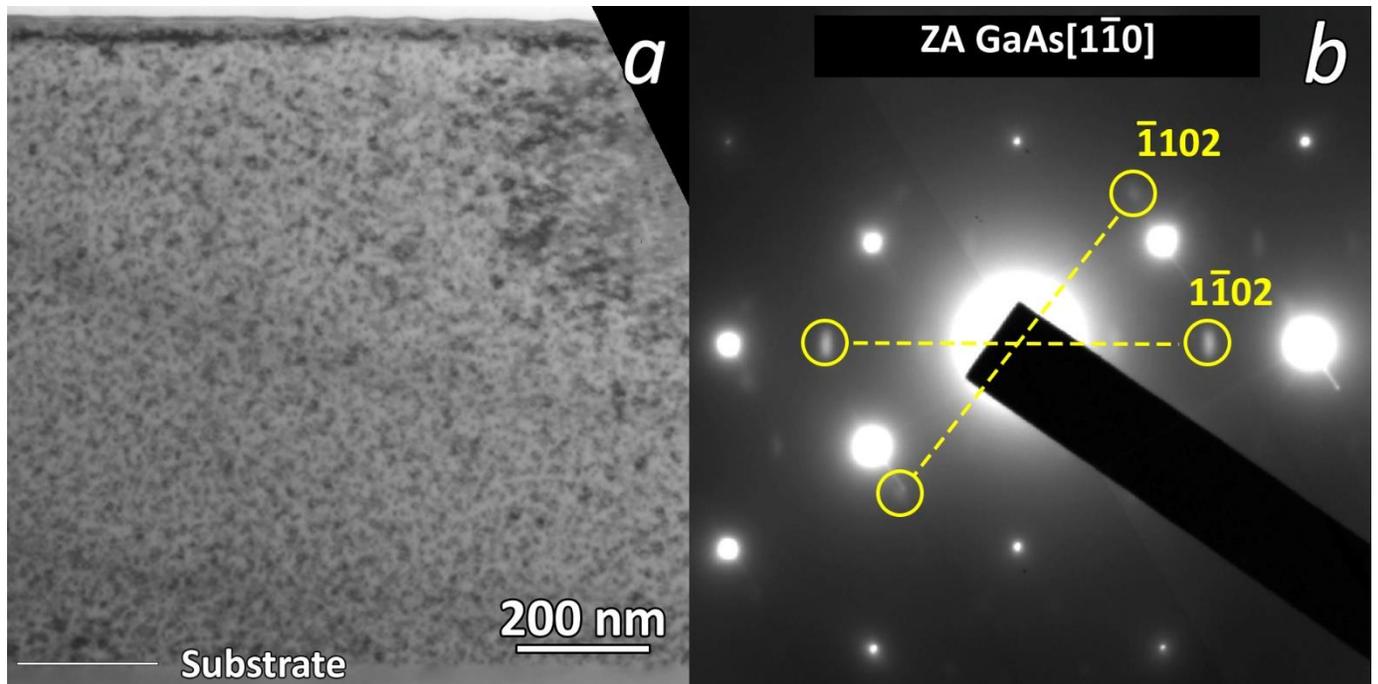


Рисунок 44. ПЭМ-изображение образца AlGaAsSb в поперечном сечении (110) и соответствующая ему картина дифракции

Образец отжигался при температуре 600 °С, однако, если сравнить с аналогичным образцом без содержания алюминия (Рисунок 41), концентрация precipитатов в нем выше, а их средний размер заметно ниже, чем в образце LT-GaAsSb, отожженном при той же температуре. Также отличается и картина дифракции. Это связано с тем, что алюминий выступает диффузионным барьером [28]. Так как precipitation в слоях LT – это диффузионный эффект, содержание алюминия в матрице замедляет процесс развития precipитатов.

Желтым на картине дифракции отмечены две пары рефлексов от второй фазы. Измеренное межплоскостное расстояние, соответствующее каждой паре рефлексов, близко и равно 3.03 Å. Положение рефлексов на дифракционной картине, относительно отражений матрицы, позволяет заключить, что они соответствуют неклассическим ОС. Кроме того, на картине дифракции не наблюдаются рефлексы, соответствующие классическим ОС.

*3.3.2. Причины изменения ориентационных соотношений в процессе
преципитации*

Ниже приведена Таблица 3, в которой сведены данные о размерах преципитатов, отожженных при различных температурах, и наличии в них неклассических объектов. Диапазон размеров выбран, как интервал, включающий в себя среднеквадратичное отклонение от среднего размера преципитата. Столбец «Неклассические частицы» заполнялся исходя из качественных наблюдений ввиду того, что количественно оценить долю неклассических частиц не представляется возможным. Внизу таблицы выделена строка, в которой приведены данные, полученные с образца AlGasSb.

Таблица 3. Размеры преципитатов в образцах, отожженных при различных температурах и наличие частиц, несоответствующих классическим ОС

Температура отжига	Средний размер преципитата, нм	Диапазон размеров, нм	Неклассические частицы
800 °С	19.6	11.2-28	Не обнаружено
600 °С	12.8	8.8-16.8	Редкие свидетельства
500 °С	7.2	4-10.3	Малая доля
400 °С	6.3	3.4-10.2	Преимущественно
↓AlGaAsSb ↓			
600 °С	7		Преимущественно

С помощью ВРЭМ, исследовались преципитаты в каждом образце, в результате чего обнаружено, что ни один преципитат с неклассическими ОС не имеет размера больше ≈ 10 нанометров. Данное наблюдение согласуется с таблицей: чем больше в диапазоне размеров доля интервала выше 10 нм, тем реже встречаются

неклассические преципитаты, что говорит о том, что перестроение этих объектов начинается до их определенного размера. При этом нередко встречаются классические объекты, размер которых меньше 10 нм. Из таблицы видно, что средний размер преципитата в образце GaAsSb, отожженном при 600 °С, отличается от среднего размера преципитата в образце AlGaAsSb, который отожжен при той же температуре. При этом в LT-GaAsSb частицы имеют, в основном классические ОС, а в LT-AlGaAsSb в основном неклассические ОС. Это доказывает, развитие преципитатов определяется не температурой отжига, а их средним размером.

В слоях LT-GaAsSb, отожженном при 400 °С, по крайней мере часть преципитатов имеет неклассические ОС. При этом в этих же слоях, отожженных при 600 °С их практически, не наблюдается. Это означает что с ростом среднего размера преципитата частицам становится невыгодно иметь неклассические ОС. На рисунке 45 представлено моделирование картин дифракции матрицы GaAs и преципитатов мышьяка (синий) и сурьмы (оранжевый) в двух ориентациях: классически ориентированная (а) и ориентированная аналогично представленным выше результатам (неклассически ориентированная) (б). Черным обозначены моделированные рефлексы от матрицы. Как видно, при классических ОС наиболее плотноупакованные плоскости $(0003)_p$ и $(111)_m$ в случае мышьяка гораздо ближе, чем в случае сурьмы. В таком варианте рассогласование равно 6% и 15%, соответственно. С другой стороны, в ромбоэдрической решетке имеется плоскость $(11\bar{2}0)$, которая, несмотря на меньшую плотность атомов, чем в (0003) , также считается плотноупакованной. Как видно по рисунку 45(б) в неклассической конфигурации именно между $(11\bar{2}0)_p$ и $(111)_m$ рассогласование минимально. Графики зависимости рассогласования плоскостей в зависимости от состава представлены на рисунке 45(с). Это свидетельствует о том, что ориентация кристаллической решетки преципитата на ранних этапах развития определяется

взаимодействиями плотноупакованных плоскостей, что приводит к появлению неклассической ориентации ромбоэдрической решетки в преципитатах AsSb.

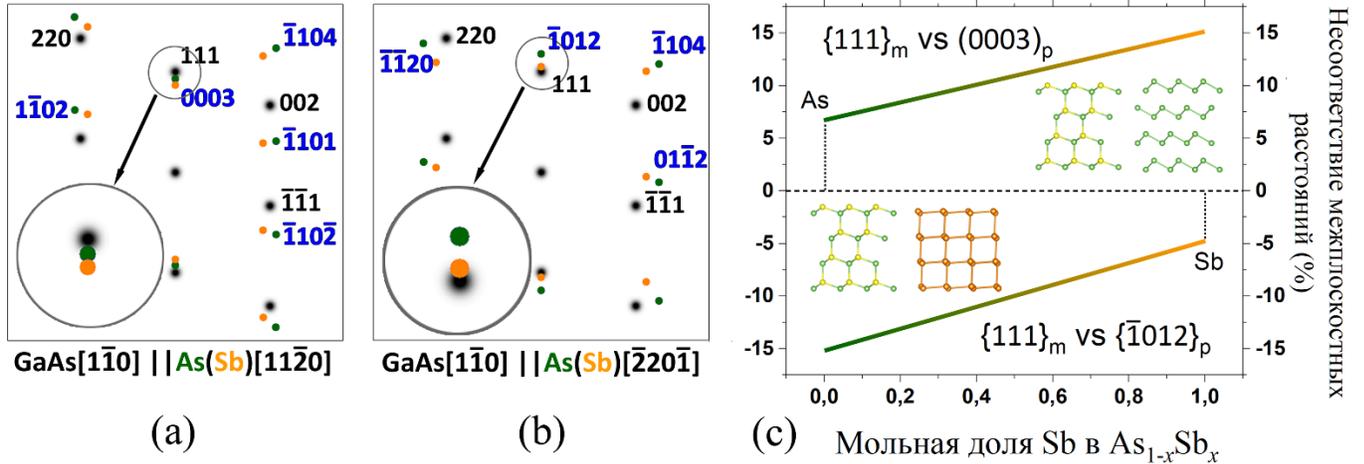


Рисунок 45. (a), (b) – модельные картины электронной микродифракции для двух вариантов ориентации преципитатов As(Sb) в матрице GaAs. На изображениях отражения мышьяка соответствуют синие точки, отражения сурьмы – оранжевые и отражения арсенида галлия – черные; (c) – несоответствие межплоскостных расстояний и ромбоэдрических преципитатов AsSb относительно межплоскостных расстояний матрицы в зависимости от состава

Таким образом, выделяются следующие особенности преципитации AsSb в LT-GaAsSb под воздействием отжига в порядке увеличения среднего размера частиц:

1. Беспороговое формирование зародышей
2. Кубическая (вероятно) фаза с ОС: $\{\bar{1}00\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle 0\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$
3. Ромбоэдрическая фаза с ОС: $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$.
4. Переориентация ромбоэдрической фазы в ОС: $(0003)_p \parallel \{111\}_m$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$

В связи с обнаружением необычных ОС для AsSb в GaAsSb и предположением об их возникновении из-за увеличения несоответствия межплоскостных расстояний между (111) GaAs и (0003) AsSb представлялось целесообразным выяснить, реализуются ли подобные ОС для частиц Bi в GaAsBi, для которых несовпадение тех же межплоскостных расстояний оказывается еще больше (25,9% вместо 13,5%).

3.4 Микроструктура преципитатов с содержанием Bi в образцах LT-GaAsBi и $\text{LT-GaAs-}\delta\text{Bi}$

В этом разделе представлены результаты исследования кристаллографии Bi -содержащих преципитатов в образцах LT-GaAsBi и LT-GaAs с дельта-слоями Bi ($\text{LT-GaAs-}\delta\text{Bi}$). Определены ОС и фаза преципитатов с Bi и их зависимость от температуры отжига. Полученные результаты сравниваются с аналогичными данными, полученными для преципитатов AsSb .

3.4.1 Свойства преципитатов с Bi в LT-GaAs

Следующий после Sb элемента V группы – Bi при нормальных условиях, как и Sb , имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку, при этом, как и в случае с Sb , объем ячейки кристаллической решетки выше, чем в GaAs . Ввиду этого ожидается схожесть поведения ОС Bi -содержащих преципитатов и AsSb в GaAs .

Как и в случае Sb , добавление Bi в виде преципитатов изменяет оптические свойства. Теоретически показано [91], что наличие частиц Bi в матрице AlGaAs обуславливает наличие плазмонного резонанса. В работе [92] показано, наночастицы Bi в GaAs могут являться причиной появления дополнительного пика фотолюминесценции.

Кристаллическая решетка преципитатов Bi исследовалась мало. В работе [93] представлено исследование кристаллографии преципитатов содержащих Bi в матрице LT-GaAs , где показано, что изначально преципитаты Bi когерентны матрице и имеют решетку цинковой обманки. С ростом размера преципитата его фаза меняется на ромбоэдрическую. По положению рефлексов на картине дифракции, приведенной в работе, можно судить, что преципитат имеет ромбоэдрическую фазу, а его ОС, могут соответствовать неклассическим ОС для Sb . Аналогичные результаты были получены в работе [94]. На рисунке 46 приведены результаты исследования методом ПЭМ типичного преципитата, содержащего Bi из этой работы.

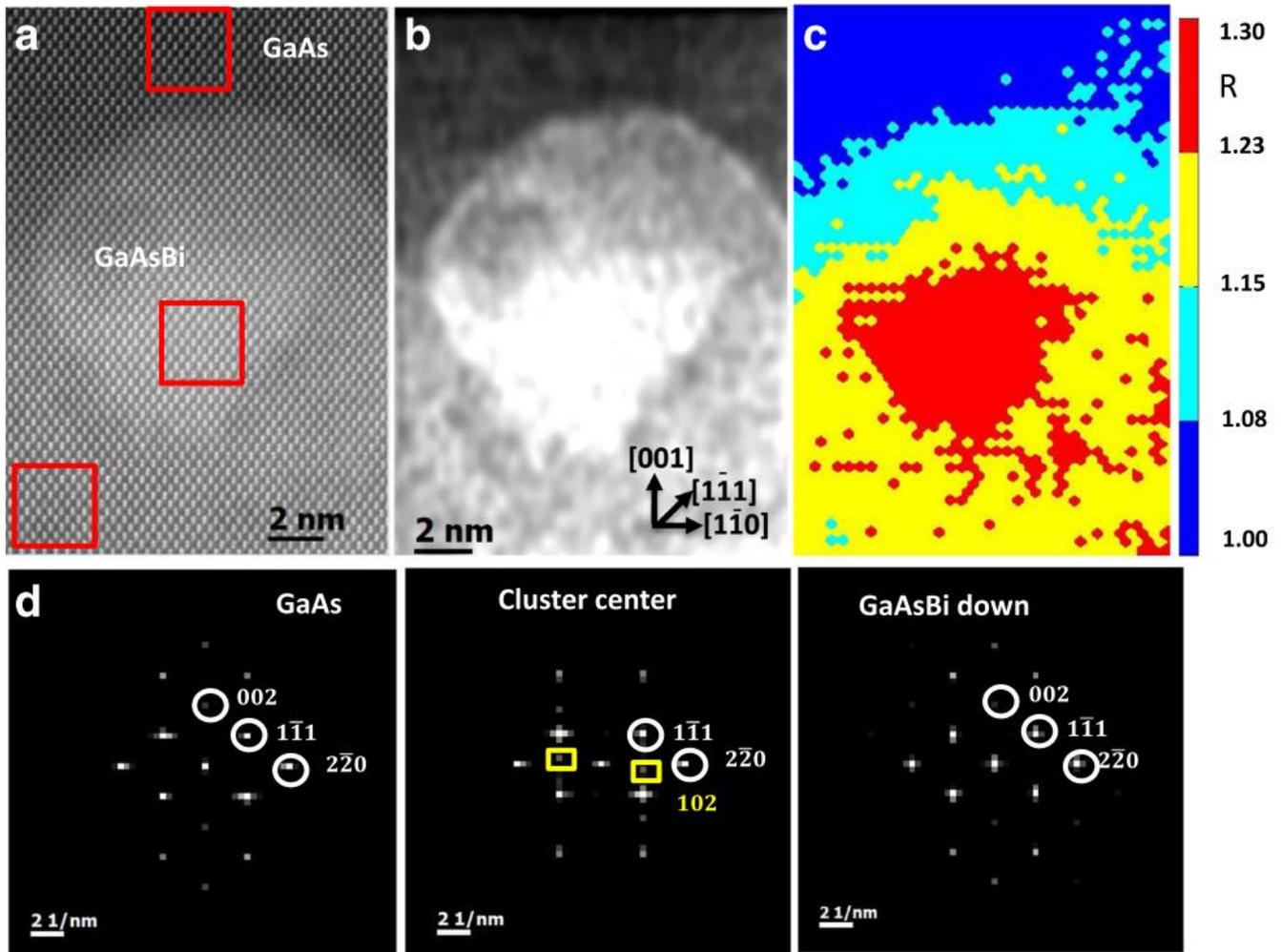


Рисунок 46. (а) – Изображение поперечного сечения $[1\ 1\ 0]$ части преципитата в режиме высокого разрешения в сканирующем режиме и соответствующее ему (b) низкофильтрованное изображение, контраст на котором отражает долю Bi; (c) – Карта, отражающая распределение Bi; d - Соответствующее преобразование Фурье из выбранных областей, отмеченных красными прямоугольниками на рис. (a). [94]

На соответствующей изображению карте распределения Bi (Рисунок 46(c)) обнаруживается, что распределение Bi в преципитате неоднородно. С разных участков изображения приведены данные БПФ (Рисунок 46(d)). Рефлексы, соответствующие фазе, отличной от ГЦК находятся только на картине, соответствующей области преципитата с наиболее высокой долей Bi. Установлено, что доля Bi в этой области близка к 100%, при этом в областях преципитата, с ГЦК решеткой Bi также присутствует, но его мольная доля варьируется от 22 до 35%.

Максимумы, возникающие на БПФ в области с высоким содержанием Bi , соответствуют ромбоэдрической фазе, а их положение относительно матрицы близко к положению рефлексов в преципитатах AsSb с неклассическими ОС.

3.4.2 Структура исследуемых образцов LT-GaAsBi и LT-GaAs с дельта-слоями Bi

Эпитаксиальные слои LT-GaAsBi и $\text{LT-GaAs-}\delta\text{Bi}$ выращивались на подложке полуизолирующего GaAs с ориентацией поверхности $(001)\pm 0,5^\circ$ методом МПЭ. Перед началом роста подложка подвергалась нагреву до 580°C с целью удаления защитного окисла. После этого выращивался 200-нм буфер GaAs при этой же температуре. Контроль температуры подложки на протяжении всего роста производился с помощью термопары, калибровка которой проводилась по характерным для GaAs температурам перестройки поверхности, что отслеживалось с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ). После завершения роста буферного слоя на нем последовательно выращивались 5-нм слои AlAs и GaAs . Затем температура подложки опускалась до 200°C и начинался рост эпитаксиальных слоев.

Толщина эпитаксиального слоя LT-GaAsBi 300 нм. Эквивалентное давление паров висмута P_{Bi} при этом составляло 4×10^{-8} торр. После чего на нем последовательно выращивались 5-нм слои AlAs и GaAs .

Эпитаксиальный слой $\text{LT-GaAs-}\delta\text{Bi}$, схема которого приведена на рисунке 47, состоит из 4 областей. Каждая область содержит по 4 дельта-слоя Bi одинаковой толщины. В общей сложности эпитаксиальный слой представляет собой матрицу GaAs , в которой на расстоянии 30 нм друг от друга располагаются 16 дельта слоев Bi . Начиная от подложки, первые 4 слоя Bi имеют толщину 0.2 монослоя (МС), следующие 4 – 0.5 МС, третья группа имеет толщину 1 МС, четвертая 1.5 МС. Сверху структура закрывалась 30 нм слоем GaAs , на котором располагаются два 5-нм слоя AlAs и GaAs , соответственно.

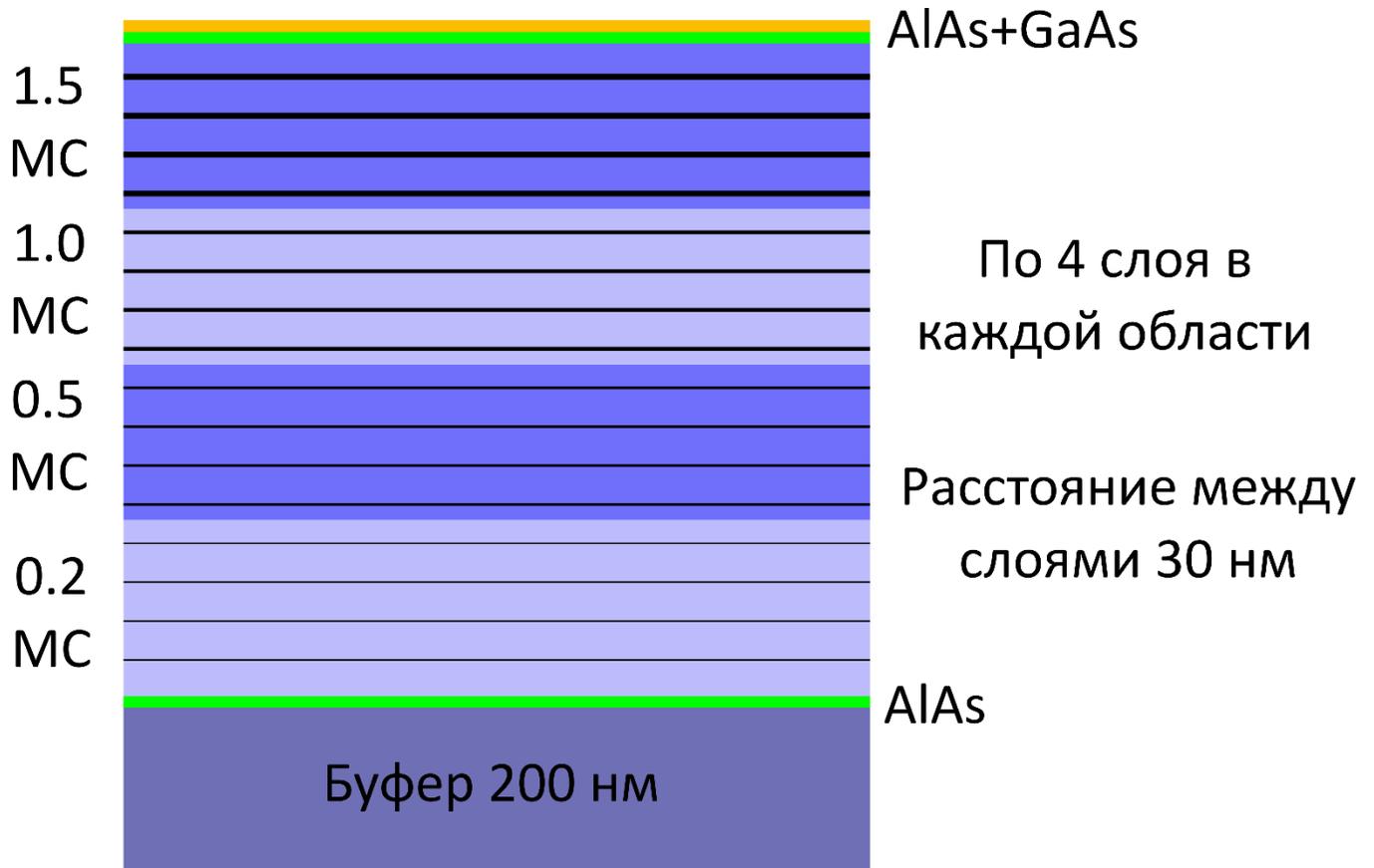


Рисунок 47. Схема образца LT-GaAs- δ Bi

Выращенные образцы делились на 4 части, три из которых подвергались изохронному отжигу при температурах 400 °C, 500 °C, 600 °C в течение 15 минут в установке МПЭ под давлением потока As_4 .

На рисунке 48 приведено темнопольное изображение образца LT-GaAsBi, который не подвергался отжигу. Изображение получено в условиях действующего рефлекса 002, благодаря которому возникает высокий контраст между слоями с кристаллическими решетками типа ГЦК различного элементного состава. Яркие светлые линии внизу и вверху изображения соответствуют 5-нм слоям AlAs. В образце LT-GaAsBi не было обнаружено ни следов преципитатов, ни протяженных дефектов.

Молярная доля Bi_x в $\text{LT-GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ оценивалась с помощью метода дисперсионной рентгеновской спектроскопии, что соответствует величине около 2%.

На рисунке 49 представлено темнопольное изображение образца $\text{LT-GaAs-}\delta\text{Bi}$ в поперечном сечении (110) в условиях действующего рефлекса 002. На изображении наблюдаются 4 группы слоев по 4 слоя в каждом. Верхняя группа слоев значительно корругирована, относительно других. Преципитатов и протяженных дефектов не обнаружено.

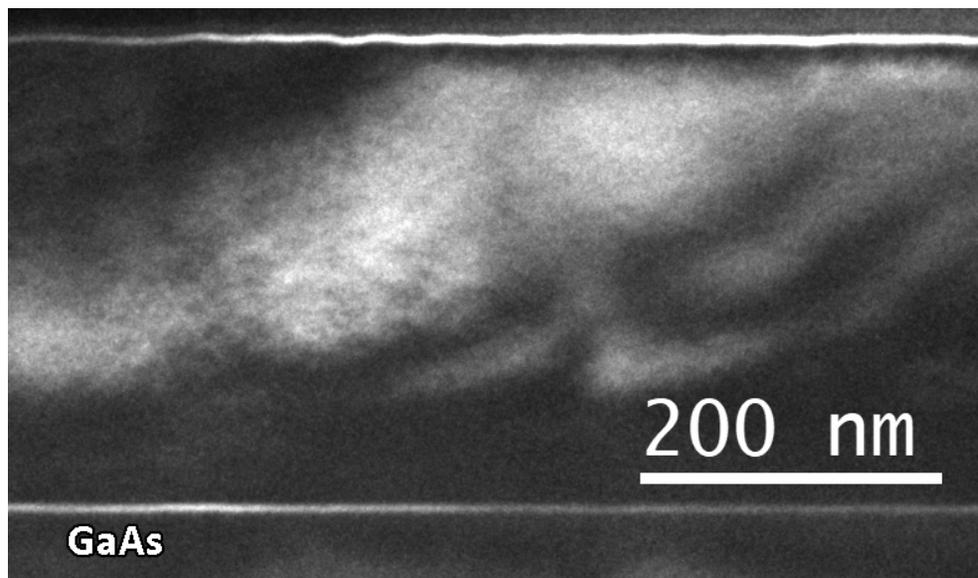


Рисунок 48. Темнопольное изображение образца LT-GaAsBi в поперечном сечении (110) в условиях действующего рефлекса 002

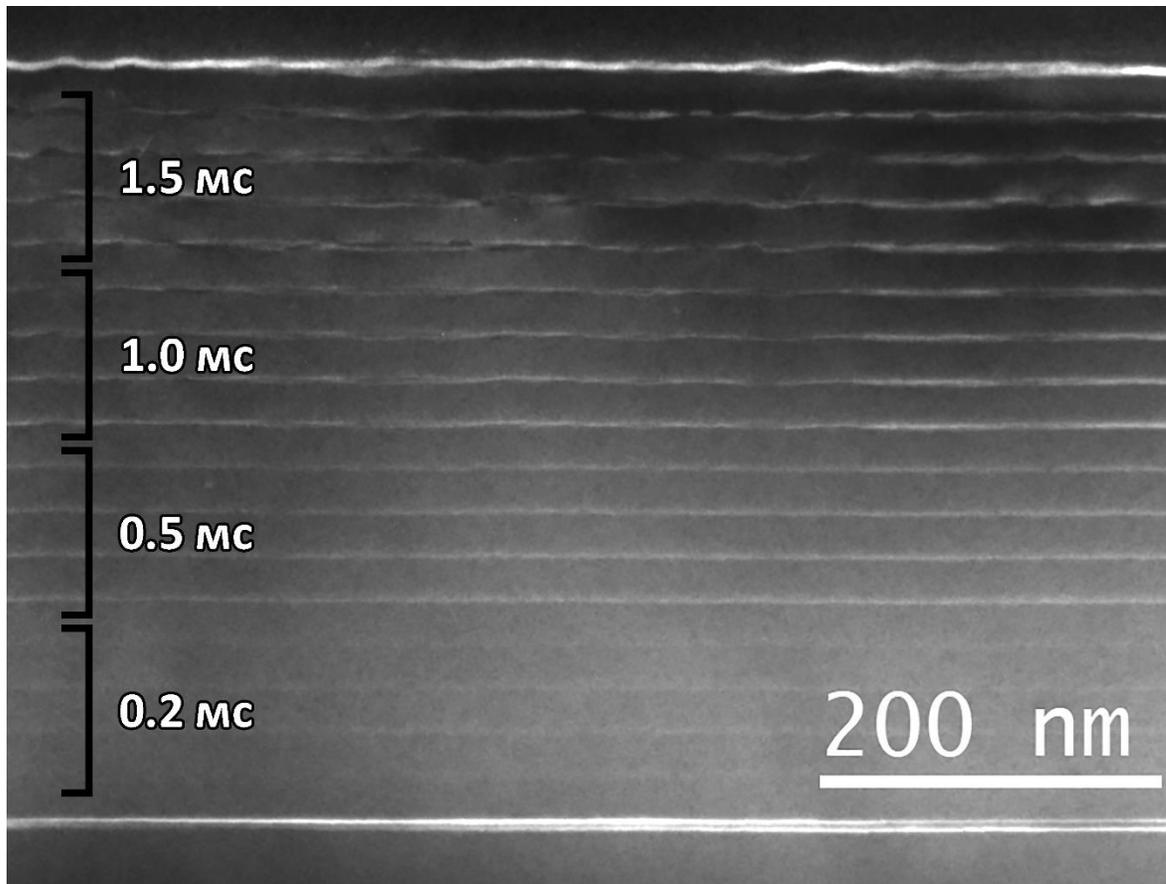


Рисунок 49. Темнопольное изображение образца LT-GaAs с дельта-слоями Vi в поперечном сечении (110) в условиях действующего рефлекса 002

3.4.3 Связь температуры отжига с кристаллографией преципитатов с Vi

Отожженные при 400-600°C образцы обеих серий исследовались методами ПЭМ. Во всех подвергавшихся отжигу эпитаксиальных слоях наблюдались преципитаты. На рисунке 50 (а) приведен пример СПЭМ – изображения образца LT-GaAsVi. Так как СПЭМ изображение формируется за счет Z-контраста, более темный контраст преципитата относительно матрицы свидетельствует о том, что в среднем преципитат состоит из более тяжелых атомов, чем его окружение. Также с помощью метода EDX в образцах обеих серий были получены карты распределения Vi, пример которой приведен на рисунке 50 (b). Яркость синего цвета соответствует интенсивности сигнала линии M-α Vi. Оба изображения на рисунке 50 получены с одной и той же области образца. При сопоставлении изображений наблюдается

соответствие расположения частиц максимумам интенсивности на карте распределения Вi. Наиболее яркие примеры выделены стрелочками на изображениях. Аналогичные результаты были получены при исследовании методом EDX преципитатов в LT-GaAs- δ Вi. Отсюда можно заключить, что, как и в случае с LT-GaAsSb, несмотря на изначально малую долю Вi (около 2%), формирующиеся преципитаты имеют относительно высокую долю Вi. Данное наблюдение справедливо и для образцов LT-GaAsВi и для LT-GaAs- δ Вi, отожженных в диапазоне 400-600°C.

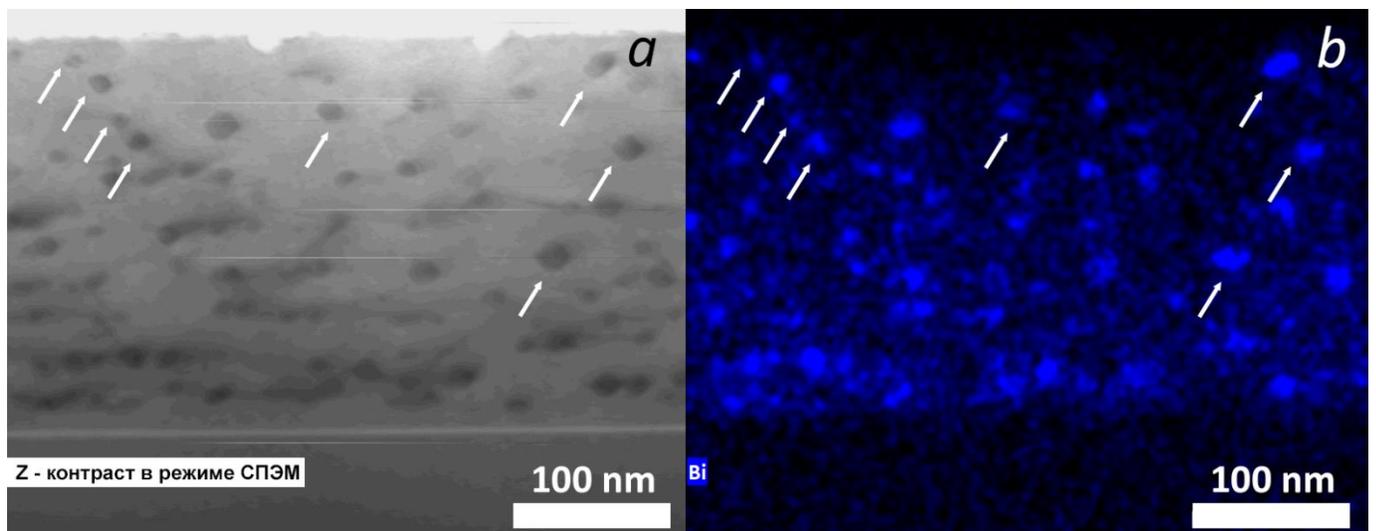


Рисунок 50. Изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAsBi, отожженного при 600 °C в режиме СПЭМ (а), и соответствующая ему карта распределения висмута, полученная методом EDX (б)

На рисунке 52 приведено изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAsBi отожженного при 400 °C. В нем наблюдаются преципитаты, случайно разбросанные по объему образца. Большинство из них имеет рядом с собой дислокационную петлю, что говорит о наличии релаксации напряжений в кристаллической решетке матрицы. Часть дислокационных петель помечена стрелками. Подобная картина наблюдается в образце LT-GaAs- δ Вi, изображение которого приведено на рисунке 52. В этом образце преципитаты формируются вдоль слоев. Размер преципитатов тем больше, чем больше толщина δ -слоя. Область

образца, соответствующая группам δ -слоев толщиной 1.5 мс и 1.0 мс содержит дислокационные петли рядом с преципитатами. При этом две оставшиеся группы δ -слоев не содержат видимых протяженных дефектов.

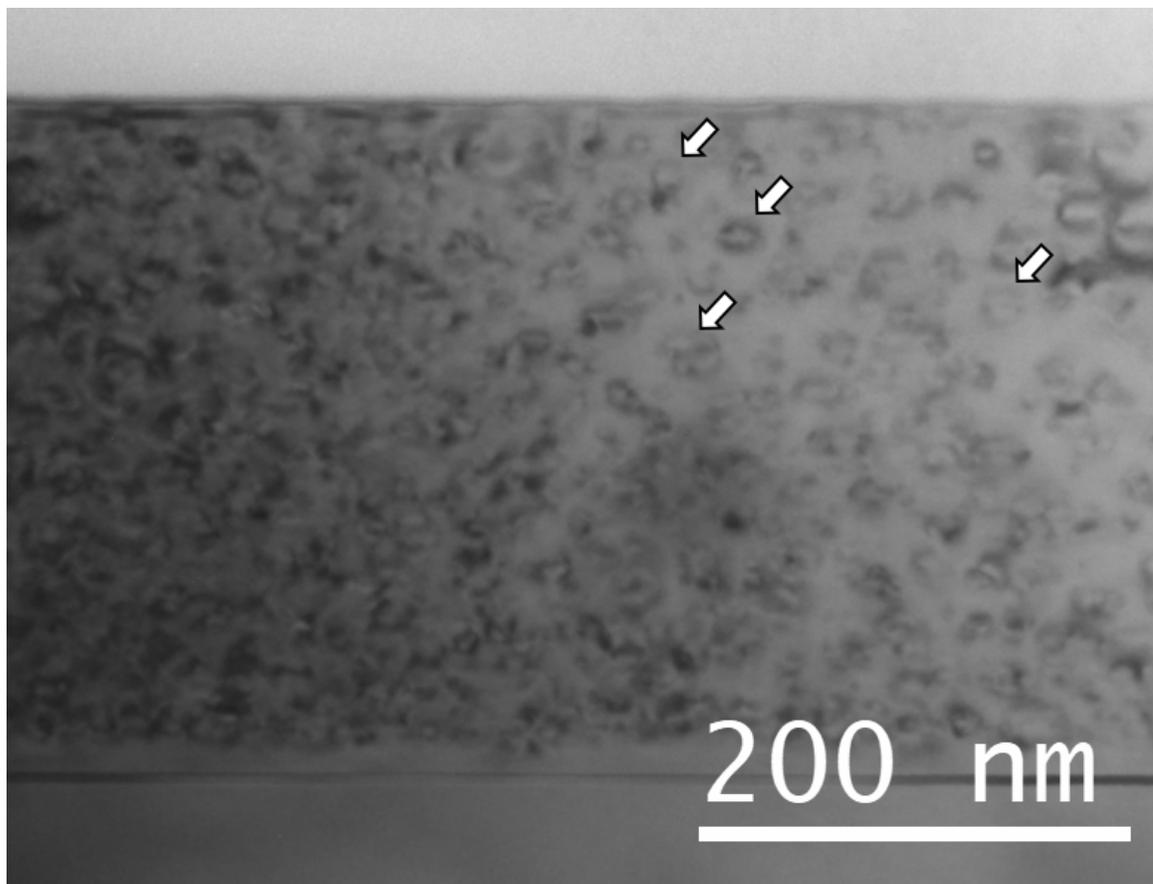


Рисунок 51. ПЭМ-изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAsBi, отожженного при 400 °С в условиях действующего рефлекса 002

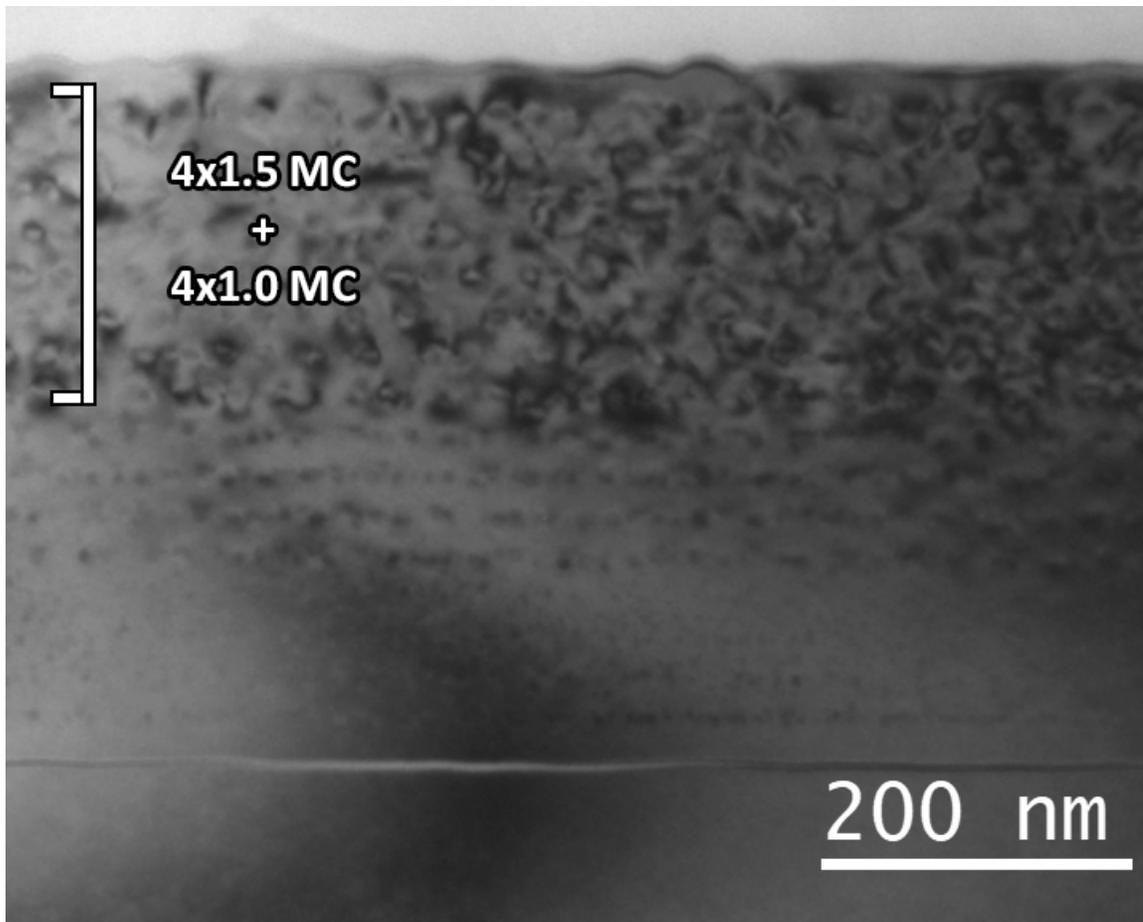


Рисунок 52. ПЭМ-изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAs- δ Bi, отожженного при 400 °C в условиях действующего рефлекса 002

Картины дифракции от LT-GaAsBi и LT-GaAs- δ Bi, несмотря на различие в структуре, оказались практически идентичными. В качестве примера одна из них приведена на рисунке 53 (а). На картине дифракции, помимо ярких отражений матрицы, наблюдаются слабые парные рефлексы от второй фазы, которые выделены желтыми окружностями. Рефлексы отклонены от оси матрицы [110] на 4°. Для определения межплоскостного расстояния измерялось расстояние между рефлексами в обратном пространстве, после чего оно делилось на 2, и находилась обратная величина. Для калибровки использовалось расстояние между плоскостями матрицы (111). Определенное межплоскостное расстояние, соответствующее рефлексам второй фазы, равно 3.26 ± 0.01 Å, что близко по величине к семейству

плоскостей: $\{1\bar{1}02\}$ ромбоэдрической фазы Vi . Положение рефлексов аналогично положению рефлексов, соответствующих $\{1\bar{1}012\}$, от преципитатов AsSb неклассической ориентации, которая обсуждалась в предыдущей главе. С помощью правила Вегарда по межплоскостным расстояниям была определена доля Vi в преципитатах AsVi (25), которая равна 0.96 ± 0.01 . Таким образом, обнаруженные преципитаты практически полностью состоят из Vi . При этом данное заключение справедливо как для LT-GaAsVi , так и для $\text{LT-GaAs-}\delta\text{Vi}$.

Изучение микроструктуры образцов методами ВРЭМ показало, что подавляющее большинство преципитатов размерами больше 5 нм имело кристаллографию, близкую с объектами, изображение и соответствующее ему БПФ которых приведено на рисунке 53 (b, c; d, e). Стрелками на картинах БПФ указаны максимумы, соответствующие по положению отражениям от плоскостей типа $\{1\bar{1}02\}$ на картине дифракции (Рисунок 53 (a)). Данные ВРЭМ полностью соответствуют дифракционным картинам.

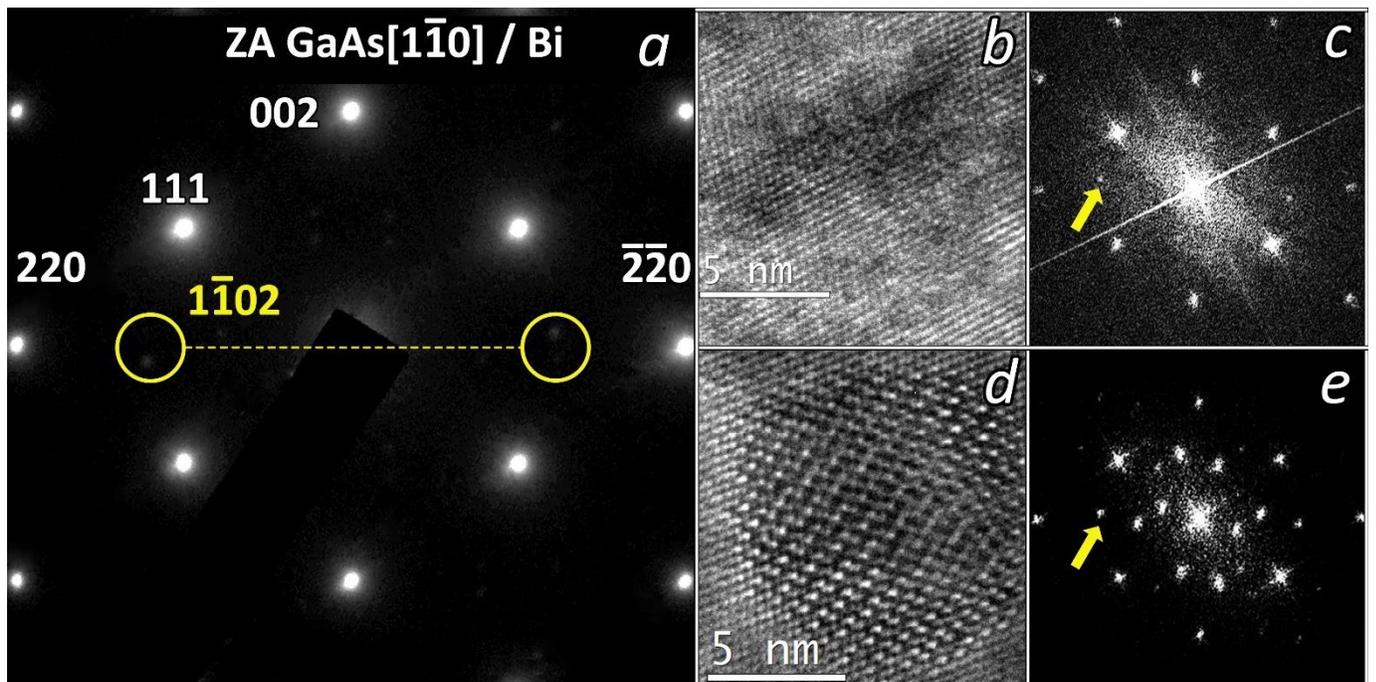


Рисунок 53. Картина дифракции, полученная от слоя $\text{LT-GaAs-}\delta\text{Vi}$ (a), а также преципитаты AsVi (b, c) и соответствующие им БПФ (d, e)

Исходя из всего выше сказанного, можно заключить, что подавляющее большинство преципитатов AsBi в LT-GaAsBi и LT-GaAs- δ Bi имеют ромбоэдрическую фазу и ориентационные соотношения с матрицей: $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$, то есть аналогичные неклассическим ОС преципитатов AsSb, часто встречающихся в образцах LT-GaAsSb, отожженных при температурах 400 °С, что обсуждалось в предыдущем разделе.

На рисунке 54 приведены ВРЭМ изображения преципитатов, в большинстве своем расположенных в области групп δ -слоев толщиной 0.2 МС и 0.5 МС. От обсуждаемых выше частиц их отличает меньший размер (до 5-6 нм) и отсутствие рядом с ними дислокационных петель. Сами преципитаты выделяются контрастом, но изображение кристаллической решетки в области преципитатов не отличается от кристаллической решетки матрицы. Ни ДЭВО, ни БПФ не позволили выделить рефлексы, соответствующие фазе этих преципитатов. Это может быть вызвано тем, что эти преципитаты когерентны матрице. Однако также наблюдаемое подобие решеток может быть вызвано малым размером частицы, в результате чего сигнала от кристаллической решетки матрицы недостаточно для ее детектирования.

Аналогичные ОС преципитатов с матрицей $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$ были обнаружены при исследовании образцов LT-GaAsBi и LT-GaAs- δ Bi, отожженных при 500 °С. Доля Bi в преципитатах около 0.95.

На рисунке 55. приведено изображение образца LT-GaAsBi, отожженного при 600 °С. На нем видны крупные (10-25 нм) случайно разбросанные по объему преципитаты. Помимо дислокационных петель также наблюдаются дислокации, проходящие через несколько преципитатов. На изображении они обозначены, как протяженные дислокации.

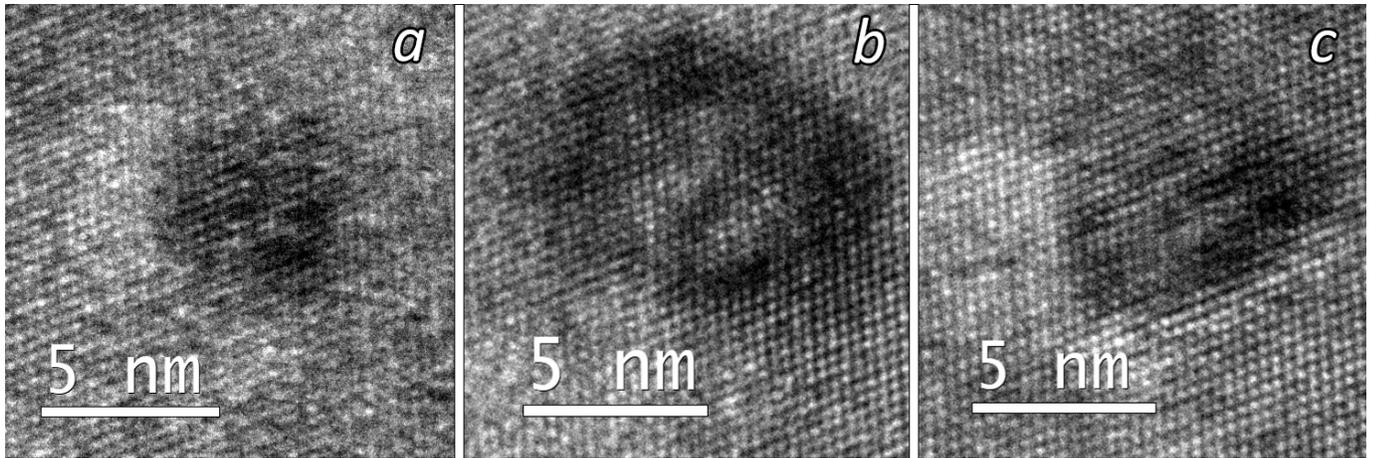


Рисунок 54. ВРЭМ – изображения преципитатов из области групп δ -слоев толщиной 0.2 МС и 0.5 МС.

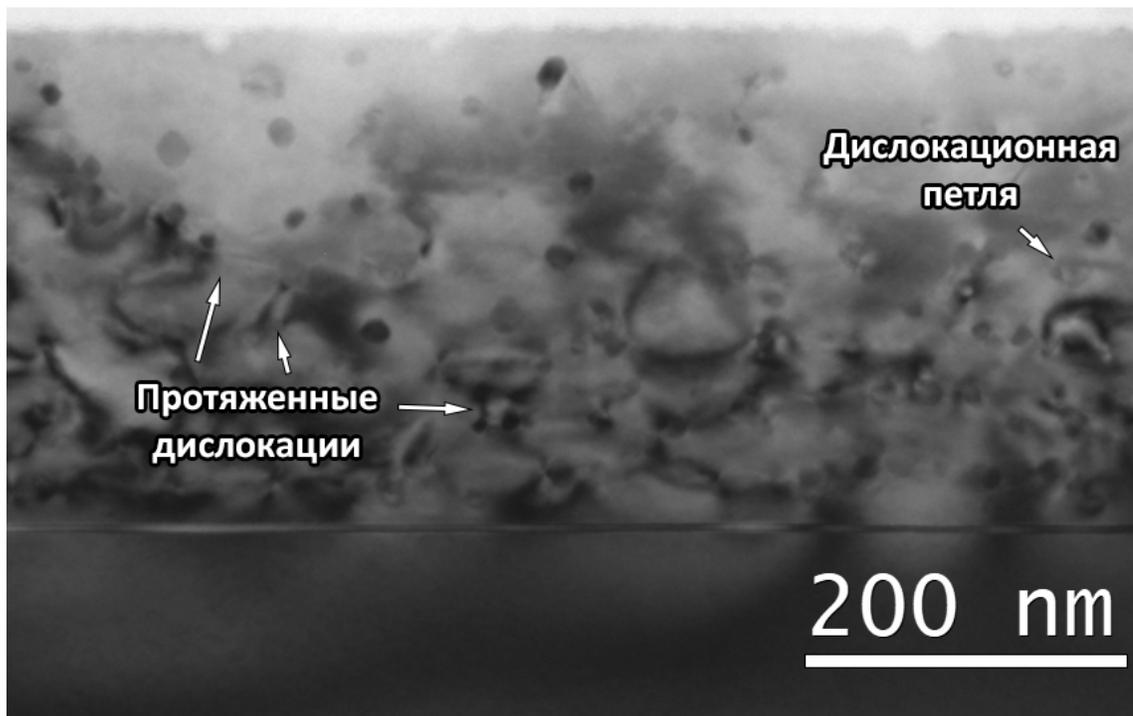


Рисунок 55. ПЭМ-изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAsBi, отожженного при 600 °С в условиях действующего рефлекса 002

На рисунке 56 приведено изображение образца LT- GaAs- δ Bi, отожженного при 600 °С. В верхней области образца, где до отжига располагались группы δ - слоев Bi, толщиной 1.0 МС и 1.5 МС, также обнаруживаются протяженные дислокации. При этом в остальной области образца так и не проявились никакие видимые дефекты,

несмотря на то, что размер преципитатов значительно больше (от 9 до 16 нм), чем размер преципитатов в образце LT-GaAs- δ Bi, отожженном при 400 °С (от 6 до 10 нм), рядом с которыми располагаются дислокационные петли.

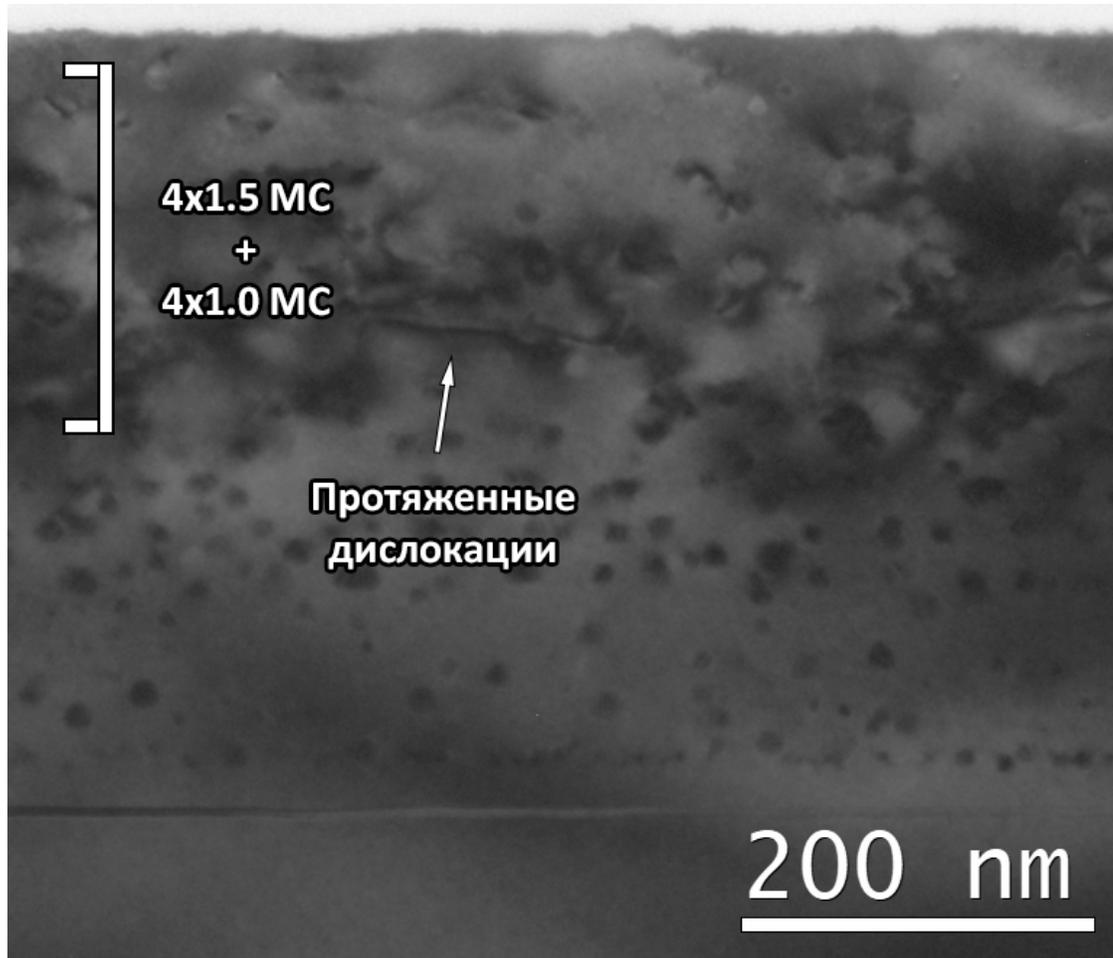


Рисунок 56. ПЭМ-изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAs- δ Bi, отожженного при 600 °С в условиях действующего рефлекса 002

На рисунке 57 приведено темнопольное изображение образца LT-GaAs- δ Bi, отожженного при 600 °С, в условиях действующего рефлекса второй фазы $\bar{1}012$. Положение рефлекса соответствует неклассическим ОС. Пример такого рефлекса выделен желтой окружностью на рисунке 53 (а). Яркие точки на изображении – преципитаты, с одинаковой фазой и ОС с матрицей. Преципитаты распределены равномерно и присутствуют во всех областях эпитаксиального слоя. Из всего

вышесказанного, можно сделать вывод, что наличие дислокаций в LT-GaAs- δ Bi при отжиге связано только с толщиной δ – слоев Bi и при этом не определяется только кристаллографией или только размерами преципитатов.

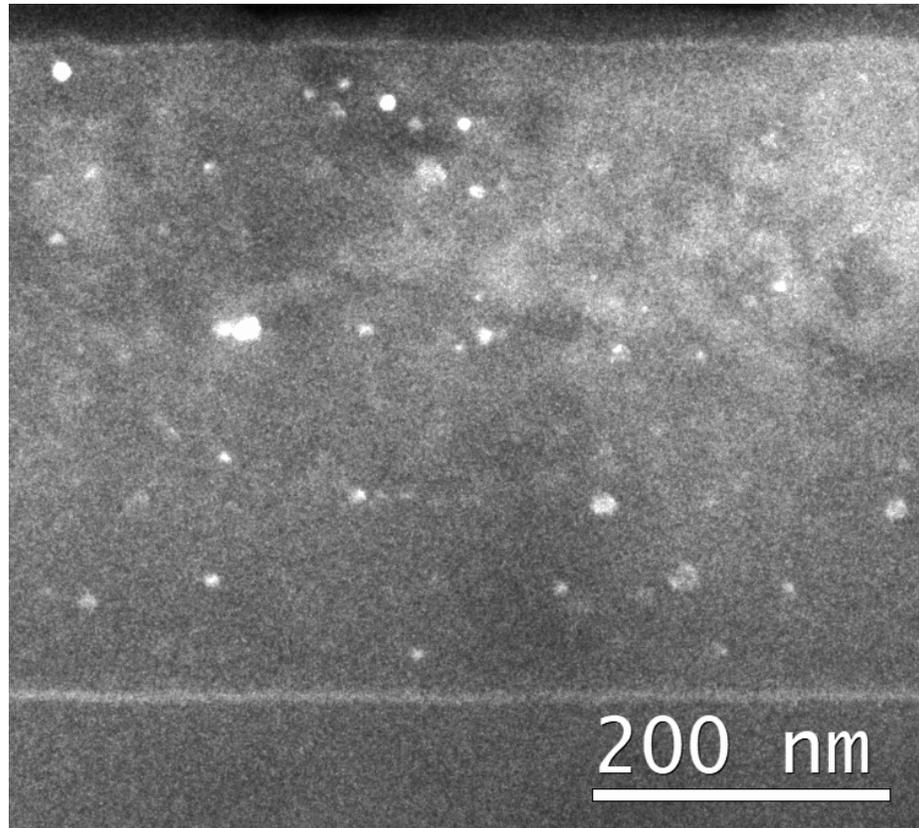


Рисунок 57. Темнопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения (110) образца LT-GaAs- δ Bi, отожженного при 600 °C в условиях действующего рефлекса второй фазы $\bar{1}012$

На рисунке 58 представлена картина дифракции, полученная с образца LT-GaAsBi, отожженного при 600 °C. Желтыми окружностями отмечена пара рефлексов, соответствующая неклассическим ОС. Определенное по расстоянию между этими рефлексами межплоскостное расстояние равно 3.26 ± 0.01 Å, что соответствует доле Bi 0.96 ± 0.01 . Красными окружностями отмечены рефлексы, которые не наблюдались в образцах LT-GaAs- δ Bi и LT-GaAsBi. По расположению этих рефлексов относительно друг друга и матрицы, а также соответствующему им межплоскостному расстоянию однозначно определятся, что они соответствуют ромбоэдрической фазе,

ориентированной относительно матрицы, как $(0003)_p \parallel \{111\}_m$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$, что соответствует классическим ОС.

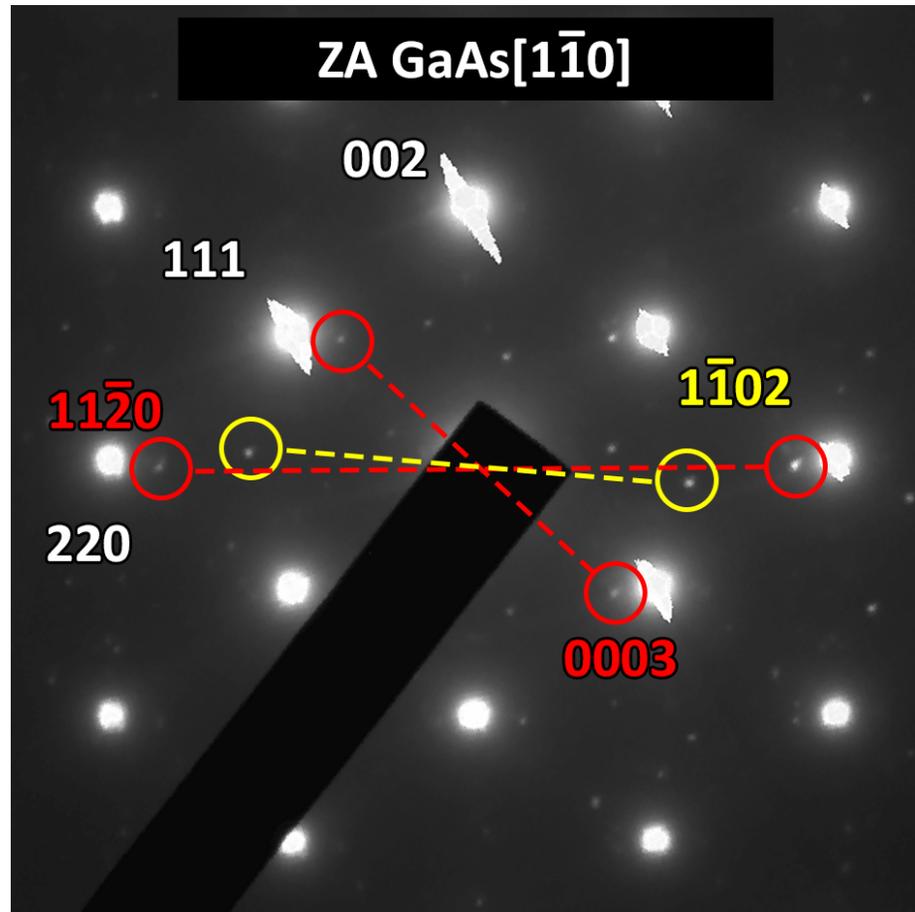


Рисунок 58. Картина дифракции, полученная от образца LT-GaAsBi. Красными окружностями отмечены рефлексы, соответствующие классическим ОС, желтыми – соответствующие неклассическим

Определенное по расстоянию между рефлексами межплоскостное расстояние, соответствующее семейству плоскостей $\{11\bar{2}0\}$, равно $2.27 \pm 0.01 \text{ \AA}$, что соответствует доле Bi в 1.00 ± 0.02 . Определенное межплоскостное расстояние для (0003) равно $3.85 \pm 0.01 \text{ \AA}$, что соответствует доле Bi в 0.83 ± 0.02 .

Картина дифракции образца LT-GaAs- δ Bi, отожденного при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, представлена на рисунке 59. На ней присутствуют рефлексы, соответствующие плоскостям типа $\{1\bar{1}02\}$, что было определено по соответствующему им

межплоскостному расстоянию и соответствию их положения неклассическим ОС. Определенное по расстоянию между рефлексами межплоскостное расстояние $\{1\bar{1}02\}$ равно $3.26 \pm 0.01 \text{ \AA}$, что соответствует доле Bi 0.96 ± 0.01 . Также доля Bi определялась по межплоскостному расстоянию, измеренному по ВРЭМ – изображениям преципитатов с неклассическими ОС. Определенная доля Bi менялась в диапазоне от 0.94 до 0.96 даже для двух различных семейств плоскостей одной частицы.

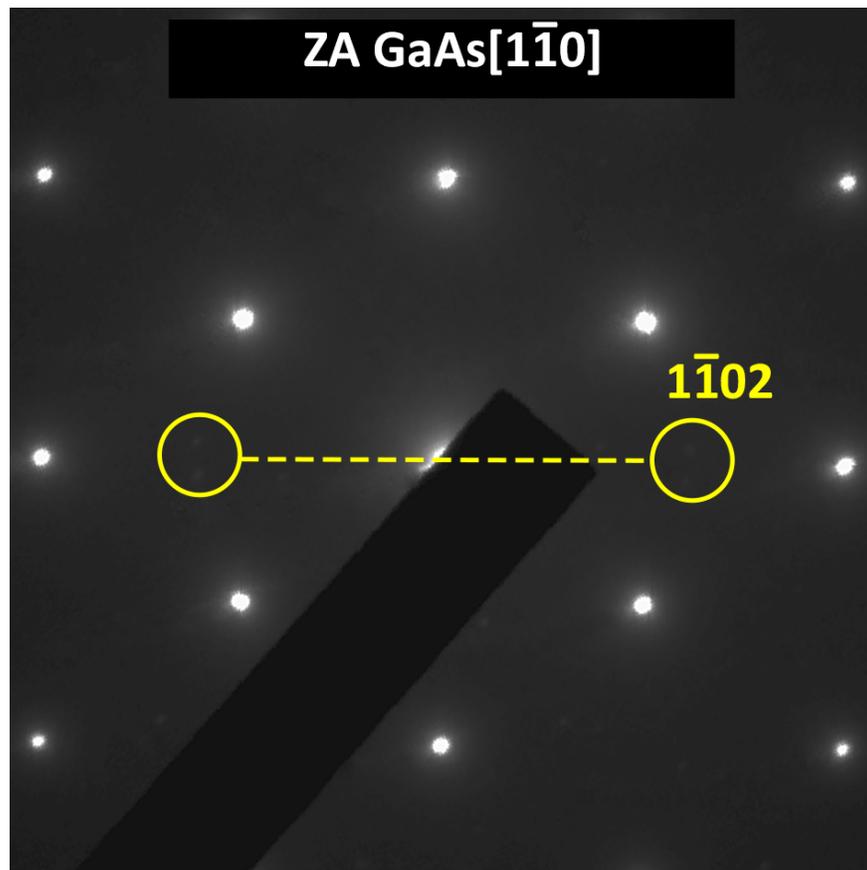


Рисунок 59. Картина дифракции, полученная от образца LT-GaAs- δBi . Желтыми окружностями отмечены рефлексы, соответствующие неклассическим ОС.

Рефлексов, соответствующих классическим ОС, на картинах дифракции, полученных с образца LT-GaAs- δBi , отожденного при 600°C , обнаружено не было.

3.4.4 Схожесть и различия преципитатов с *Bi* и *AsSb*

Как и в случае преципитатов *AsSb* в *LT-GaAsSb*, преципитаты с *Bi* с ромбоэдрической фазой могут иметь неклассические ОС: $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$. Такие объекты повсеместно встречались в образцах, отожженных при 400 °С, 500 °С и 600 °С. Кроме этого, в образце *LT-GaAsBi*, отожженном при 600 °С большая доля частиц имела классические ОС: $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle 220\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$. Учитывая, что такие объекты не обнаруживались при температурах 400 °С, 500 °С, можно заключить, что они преобразуются из частиц с неклассическими ОС. Этот процесс полностью аналогичен развитию преципитатов *AsSb* в *LT-GaAsSb* под воздействием отжига.

LT-GaAsBi, отожженный при 600 °С – единственный образец, где доля преципитатов с *Bi* с классическими ОС достаточно высока, чтобы на картине отчетливо проявлялись рефлексии от них. И даже в этом случае, судя по интенсивности дифракционных пиков от второй фазы, их количество сравнимо с количеством частиц, имеющих неклассические ОС. Диапазон размеров большинства встречающихся в нем преципитатов оценивается в 10-25 нм. При этом в отожженном при этой же температуре *LT-GaAs-δBi*, где диаметр преципитатов варьируется в диапазоне 9-16 нм, подобные объекты не были обнаружены. В свою очередь преципитаты *AsSb* с неклассическими ОС практически не обнаруживаются при отжиге при 500 °С и выше. Размер преципитатов *AsSb* в *LT-GaAsSb*, отожженном при 400 °С, где доля преципитатов с неклассическими ОС значительна, варьируется от 3 до 10 нм. Это говорит о том, что неклассические ОС гораздо более выгодны для преципитатов с *Bi*, чем для преципитатов *AsSb*, и перестраиваться в классические ОС с матрицей они начинают при значительно большем размере частицы.

Согласование двух кристаллических решеток в первую очередь определяется соотношением наиболее плотноупакованных плоскостей. Для ромбоэдрической

решетки такими плоскостями являются (0003) и $\{\bar{1}012\}$. Содержащие Bi преципитаты (и AsSb) ориентированы по отношению к матрице таким образом, что либо (0003) параллельна $\{111\}$ матрицы (классические ОС), либо $\{\bar{1}012\}$ (неклассические ОС). На рисунке 60 приведена зависимость несоответствия межплоскостных расстояний преципитатов AsBi от состава относительно межплоскостного расстояния $\{111\}$ матрицы GaAs для обоих видов ОС. Синим представлена зависимость для плоскости (0003) , а оранжевым для плоскости типа $\{\bar{1}012\}$. Также для сравнения приведены аналогичные зависимости для AsSb, которые обозначены пунктиром.

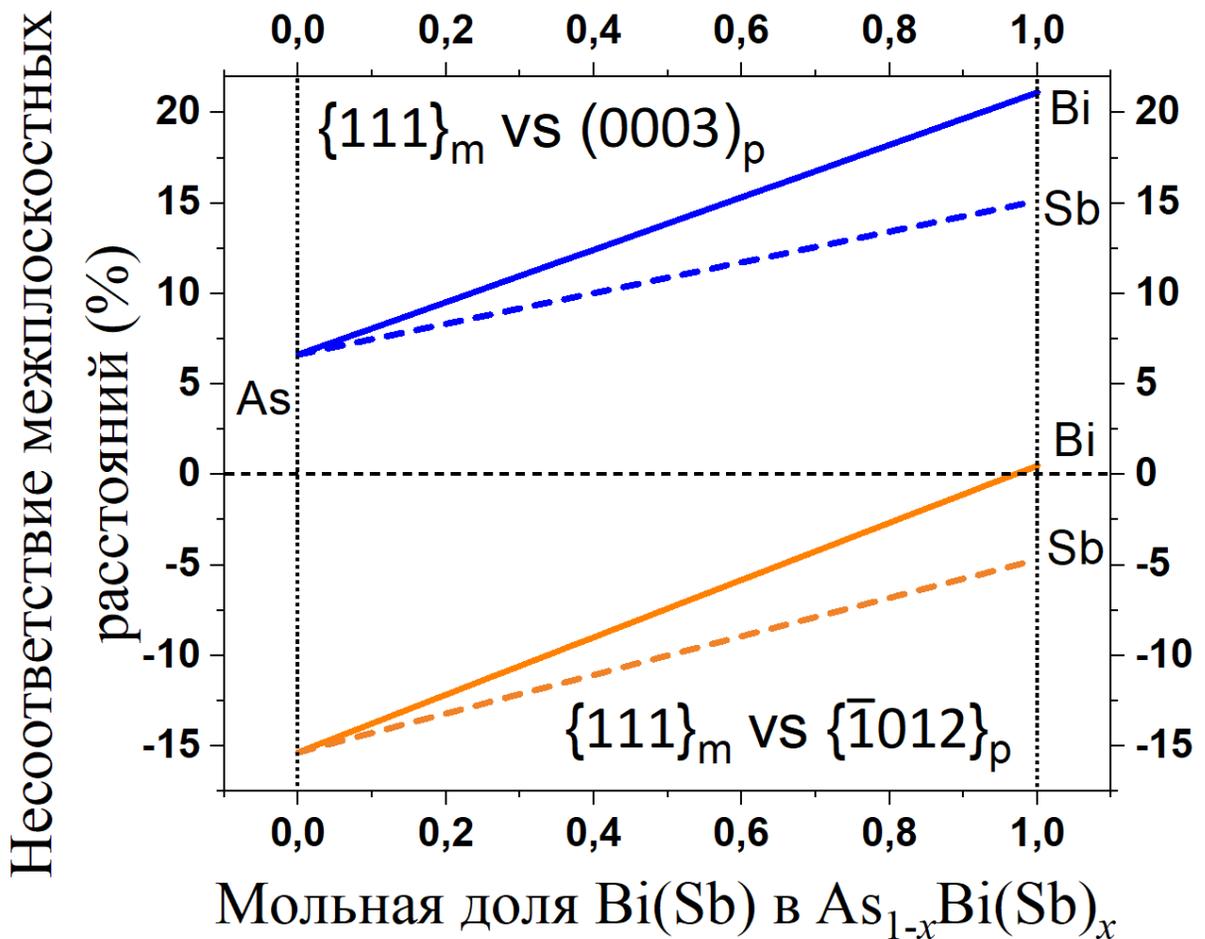


Рисунок 60. Несовпадение межплоскостных расстояний и ромбоэдрических преципитатов с Bi (сплошная) и преципитатов AsSb (пунктирная) относительно межплоскостных расстояний матрицы в зависимости от состава преципитатов и их ОС

Несоответствие плотноупакованных плоскостей при неклассической ориентации преципитатов с V_i близко к нулю при высокой доле V_i , что подтверждает гипотезу о том, что преципитатам V_i энергетически более выгодно находиться в этих ОС, чем преципитатам $AsSb$. В свою очередь преципитаты с V_i в классических ОС имеют еще большую степень рассогласования с плоскостями матрицы. Этим объясняется то, что при относительно близких условиях роста и отжига преципитаты с V_i меняют свои ОС на классические при значительном большем размере преципитата.

Другой особенностью преципитации в $LT-GaAsV_i$ является содержание V_i . Если в преципитатах $AsSb$ доля сурьмы была около 80%, то в преципитатах с V_i его доля в большинстве случаев близка к 96%. Температура плавления чистого V_i равна 271.4 °С. Поэтому, учитывая, что преципитаты практически полностью состоят из V_i , во время каждого отжига температура поднималась выше температуры плавления. Это означает, что преципитаты становились жидкими и при остывании занимали наиболее выгодное для них положение в соответствии с их размером.

Измеренная доля V_i в преципитатах с классическими ОС отличалась от частиц с неклассическими ОС. По данным, полученным по межплоскостным расстояниям от плоскостей $\{11\bar{2}0\}$, доля V_i равна 1.00 ± 0.02 , при этом аналогичные измерения, проведенные с (0003) дают долю V_i в 0.83 ± 0.02 . Такая разница не может быть объяснена погрешностью измерений. Интенсивность рефлексов на картине дифракции, исходя из которых определялись межплоскостные расстояния, была относительно высокая, что говорит о высокой концентрации частиц с такими параметрами, а также не было обнаружено других рефлексов, соответствующих преципитатам с теми же ОС, из чего можно заключить, что подобная картина характерна для большинства преципитатов с классическими ОС. В таком случае разница в измеренном составе может объясняться деформацией, так как доля V_i выводится из определенных по положениям рефлексов межплоскостных расстояний.

По данным от плоскостей (0003) доля V_i занижена относительно данных, полученных от $\{11\bar{2}0\}$, а значит занижено и соответствующее межплоскостное расстояние. Очевидно, плоскости испытывают сжимающие напряжения. По аналогии плоскости типа $\{11\bar{2}0\}$ испытывают растягивающие напряжения. По картине дифракции (например, Рисунок 58) рефлексы $11\bar{2}0$ и 0003 находятся ближе к центру картины, чем ближайšie к ним рефлексы матрицы 220 и 111, соответственно. Это говорит о том, что не только на плоскости (0003) должны действовать сжимающие напряжения со стороны матрицы, но и на $(11\bar{2}0)$, что не согласуется с определенными межплоскостными расстояниями. Таким образом, можно заключить, что напряжения вдоль $[0001]$ преципитата значительно сильнее, чем вдоль $[11\bar{2}0]$, и вероятно, являются определяющими, что естественно, учитывая, что плоскости (0003) преципитата и (111) матрицы являются наиболее плотноупакованными.

Данные об измеренных межплоскостных расстояниях позволяют в первом приближении восстановить исходные параметры решетки и оценить реальную долю V_i в преципитатах с классическими ОС. В рамках первого приближения будут сделаны следующие упрощения: напряжения на решетку преципитата направлены только вдоль оси $[0001]$, механические характеристики решетки изотропны, коэффициент Пуассона равен 0.33 [95], отношение c/a для решетки преципитата с V_i равно отношению c/a чистого ромбоэдрического V_i (1.74), учитывая его высокую долю. Обобщенный закон описывает связь деформации и напряжения:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{E_i} G_i - \frac{1}{E_j} m_j G_j - \frac{1}{E_k} m_k G_k. \quad (30)$$

Здесь ε_i - деформация вдоль направления i , а i, j, k принимают значения x, y, z , E_i - модуль Юнга для направления i , G_i - упругие напряжения вдоль направления i , m_i - коэффициент Пуассона, соответствующий направлению i . Плоскости (0003) и $(11\bar{2}0)$ перпендикулярны друг другу, поэтому удобно выбрать систему координат таким

образом, чтобы две оси были перпендикулярны этим плоскостям. Таким образом, учитывая упрощения в рамках первого приближения и отбрасывая выражение для деформации вдоль третьего направления, выражение (4) можно записать, как:

$$\begin{cases} \varepsilon_{0003} = \frac{G_{0003}}{E} \\ \varepsilon_{11\bar{2}0} = -\frac{m \cdot G_{0003}}{E} \end{cases} \rightarrow \varepsilon_{11\bar{2}0} = -m\varepsilon_{0003}. \quad (31)$$

Подставляя деформацию $\varepsilon = (a - a_0)/a_0$ и коэффициент Пуассона, выражение приводится к виду:

$$\frac{x}{x_0} + \frac{0.33z}{z_0} = 1.33, \quad (32)$$

где x и x_0 – межплоскостное расстояния $(11\bar{2}0)$ под воздействием напряжений и в релаксированном состоянии, соответственно. Аналогично z и z_0 – межплоскостные расстояния (0003) . Подставив в выражение известное отношение c/a , т.е. $z_0/x_0 = 1.74$, а также определенные $x = 2.27$ и $z = 3.84$, можно получить $x_0 = 2.25$ и $z_0 = 3.92$. Пересчитанная из полученных значений доля V_i оценивается в 94-95%, что близко к определенной доле V_i в 96% в преципитатах с неклассическими ОС. При этом деформации в преципитатах с классическими ОС оцениваются, как $\varepsilon_{0003} = -0.021$ и $\varepsilon_{11\bar{2}0} = 0.007$. Таким образом, при переходе из неклассических ОС в классические преципитаты не меняют долю V_i , сохраняя ее величину близкой к 95%. При этом они испытывают воздействие со стороны решетки матрицы, в результате которых упругие деформации кристаллической решетки частицы достигают 2%.

В работах [93,94] также исследуется кристаллическая структура преципитатов с V_i . В обеих работах упоминаются не только ромбоэдрическая, но и ГЦК решетка V_i -содержащих преципитатов. При этом доля V_i в частицах с ГЦК близка к 30%. В рамках текущего исследования не было обнаружено частиц достоверно имеющих ГЦК решетку, а доля исследованных объектов близка к 95%. Такое различие в результатах

может быть связано с условиями роста образцов и их отжига. Так, в [93] слои подвергались отжигу в течение 1-2 минут, тогда как в этой работе образцы отжигались при 15 минутах. Вопрос ОС преципитатов с матрицей ранее не поднимался, однако, исходя из приведенных в статьях картин дифракций и БПФ положение рефлексов на них соответствует неклассическим ОС. Время отжига значительно влияет на преципитацию и при таких коротких временах преципитаты могли не успеть собраться в устойчивые кластеры. Кроме того, часть эпитаксиальных слоев GaAsV_i в [93] и все в [94] выращивались при значительно более высоких температурах (315 °C и 340°C, соответственно), в то время как слои GaAsV_i в рамках текущей работы выращивались при температуре 200°C. Концентрация антиструктурных дефектов мышьяка нелинейна и значительно зависит от температуры роста [15]. При этом их концентрация влияет на диффузию внутри слоев. Из-за температуры роста в упомянутых работах концентрация антиструктурных дефектов мышьяка на 1-2 порядка (Рисунок 3) ниже, что должно значительно замедлять диффузионные процессы в GaAsV_i, в результате чего развитие преципитатов под воздействием отжига замедленно. Таким образом, отличие в результатах с другими работами, вероятно, вызвано различием в росте и отжиге образцов, которое привело к тому, что преципитаты, исследовавшиеся в предыдущих работах и текущей, находятся на различных этапах развития.

В результате, выделяются следующие особенности преципитации V_i в LT-GaAsV_i под воздействием отжига в порядке увеличения среднего размера частиц:

1. Скопление атомов V_i вокруг общего центра. Формирование частицы, наследующей решетку матрицы с относительно низкой долей V_i (около 30%)
2. Ромбоэдрическая фаза с ОС: $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$

3. Переориентация ромбоэдрической фазы в ОС:
 $(0003)_p \parallel \{111\}_m; \langle 11\bar{2}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$

Заключение

В заключении кратко сформулированы основные результаты диссертационной работы:

1. В результате анализа частиц As и AsSb в образцах, выращенных и отожженных в аналогичных условиях, показано, что включения AsSb имеют больший средний размер и меньшую концентрацию, что говорит о более высоких темпах эволюции этих частиц. По полученным экспериментальным данным определена энергия активации совместной диффузии As и Sb в эпитаксиальных слоях LT-GaAsSb: 0.7 ± 0.1 эВ, что заметно ниже, чем в LT-GaAs 0.87 эВ.
2. Для LT-GaAs и LT-GaAsSb методами ПЭМ, РДА и оптической спектроскопии поглощения показано, что концентрация антиструктурных дефектов As_{Ga} практически одинакова. Кроме того, показано, что при изначально малой (3%) доле Sb в эпитаксиальном слое ее содержание в преципитате достигает 80%. На основании этих данных предложен механизм, объясняющий более активное протекание диффузии в LT-GaAsSb, основанный на замещении Sb атомами избыточного As, за счет чего появляется дополнительный канал миграции Sb по междоузельному механизму.
3. Показано, что промежуточный нагрев (кратковременный подъем температуры во время роста), вопреки имеющимся представлениям, влияет на параметры преципитатов при постростовом отжиге низкотемпературных эпислоев. Это обусловлено, во-первых, активацией, даже при кратковременном нагреве до 250 °С, диффузии, что связано с высокой начальной концентрацией вакансий галлия. Во-вторых, влияние на преципитацию промежуточного нагрева обуславливается беспороговым характером формирования зародышей второй фазы. В результате при постростовом отжиге в слоях, подвергавшихся промежуточному нагреву, начинается массовый рост частиц, тогда как в

неподвергавшихся промежуточному нагреву слоев только начинается процесс зародышеобразования.

4. Продемонстрировано, что на начальном этапе эволюции преципитат AsSb в LT-GaAsSb имеет неклассические ориентационные соотношения с матрицей $\{\bar{1}012\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle \bar{2}20\bar{1} \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$, не наблюдавшиеся для As, для которых характерны ориентационные соотношения $(0003)_p \parallel \{111\}_m$; $\langle 11\bar{2}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$ (классические). Показано, что переход частицы AsSb из неклассических ориентационных соотношений в классические определяется размером преципитата. Появление неклассических ориентационных соотношений связано с тем, что для частиц AsSb значительно выгоднее согласовывать с плоскостями $\{111\}$ матрицы плоскости $\{\bar{1}012\}$, а не плоскости $\{0003\}$, как это происходит при классических ориентационных соотношениях. Обнаружены свидетельства возможного наличия кубической фазы в преципитатах AsSb с ориентационными соотношениями $\{\bar{1}00\}_p \parallel \{111\}_m$ и $\langle 0\bar{1}0 \rangle_p \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_m$.
5. Проведены структурные исследования включений Vi в эпитаксиальных слоях LT-GaAsBi и LT-GaAs-δBi. Показано, что ориентация частиц Vi под воздействием отжига преобразуется аналогично тому, как это происходит с AsSb в LT-GaAsSb. Особенностью преципитации Vi является более высокая, чем Sb в AsSb, доля его содержания в частицах, достигающая 96%, а также переход к классическим ориентационным соотношениям при бóльших размерах частицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murotani T., Shimanoe T., Mitsui S. Growth temperature dependence in molecular beam epitaxy of gallium arsenide // *J. Cryst. Growth*. 1978. Vol. 45. P. 302–308.
2. Stall R.A. et al. Growth-parameter dependence of deep levels in molecular-beam-epitaxial GaAs // *Electron Lett.* 1980. Vol. 16, № 5. P. 171–172.
3. Metze G.M., Calawa A.R. Effects of very low growth rates on GaAs grown by molecular beam epitaxy at low substrate temperatures // *Appl. Phys. Lett.* 1983. Vol. 42, № 9. P. 818–820.
4. 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.
5. Currie M. Low-temperature grown Gallium Arsenide (LT-GaAs) high-speed detectors // *Photodetectors: Materials, Devices and Applications*. 2016. P. 121–155.
6. Gregory I.S. et al. Optimization of photomixers and antennas for continuous-wave terahertz emission // *IEEE J Quantum Electron*. 2005. Vol. 41, № 5. P. 717–728.
7. Берг Н.А. и др. Арсенид галлия, выращенный методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре: кристаллическая структура, свойства, сверхпроводимость // *Физика Твёрдого Тела*. 1993. Т. 35, № 10. С. 2609–2625.
8. Lavrentieva L.G. et al. Defects in the GaAs and InGaAs layers grown by low-temperature molecular-beam epitaxy // *Russian Physics Journal*. 2006. Vol. 49, № 12. P. 1334–1343.
9. Yu K.M., Kaminska M., Liliental-Weber Z. Characterization of GaAs layers grown by low temperature molecular beam epitaxy using ion beam techniques // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 72, № 7. P. 2850–2856.

10. Liu X. et al. Native point defects in low-temperature-grown GaAs // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67, № 2. P. 279–281.
11. Look D.C. et al. Anomalous Hall-effect results in low-temperature molecular-beam-epitaxial GaAs: Hopping in a dense EL2-like band // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 42, № 6. P. 3578.
12. Liu X. et al. Mechanism responsible for the semi-insulating properties of low-temperature-grown GaAs // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65, № 23. P. 3002–3004.
13. Kaminska M. et al. Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures // *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 54, № 19. P. 1881–1883.
14. Zhang S.B., Northrup J.E. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 67, № 17. P. 2339.
15. Luysberg M. et al. Effects of the growth temperature and As/Ga flux ratio on the incorporation of excess As into low temperature grown GaAs // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 83, № 1. P. 561–566.
16. 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.* 1990. Vol. 57, № 15. P. 1531–1533.
17. 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.* 1990. Vol. 57, № 13. P. 1331–1333.
18. Gregory I.S. et al. High resistivity annealed low-temperature GaAs with 100 fs lifetimes // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83, № 20. P. 4199–4201.

19. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. 2-е изд. Москва: Физматлит, 2007.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. 5-е изд. Москва: Физматлит, 2005.
21. Anisimov M.P. Nucleation: Theory and experiment // *Usp. Khim.* 2003. Vol. 72, № 7. P. 664–706.
22. Слезов В.В., Салагович В.В. Диффузионный распад твердых растворов // *Успехи физических наук.* 1987. Т. 151, № 1. С. 67–104.
23. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных растворов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* 1958. Т. 35, № 2. С. 479–492.
24. Liliental-Weber Z. et al. Microstructure of annealed low-temperature-grown GaAs layers // *Applied Physics A Solids and Surfaces.* 1991. Vol. 53, № 2. P. 141–146.
25. 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.
26. 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.
27. Katzke H., Tolédano P. Displacive mechanisms and order-parameter symmetries for the A7-incommensurate-bcc sequences of high-pressure reconstructive phase transitions in Group Va elements // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, № 2. P. 024109.
28. Nevedomskiy V.N. et al. Electron microscopy of GaAs-based structures with InAs and As quantum dots separated by an AlAs barrier // *Semiconductors.* 2013. Vol. 47, № 9. P. 1185–1192.

29. Melloch M.R. et al. Incorporation of Excess Arsenic in GaAs and AlGaAs Epilayers Grown at Low Substrate Temperatures by Molecular Beam Epitaxy // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1991. Vol. 241. P. 113.
30. Hung C.Y. et al. Annealing cycle dependence of preferential arsenic precipitation in AlGaAs/GaAs layers // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73, № 3. P. 330–332.
31. 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. 1991. Vol. 9, № 4. P. 2328–2332.
32. Melloch M.R. et al. Formation of two-dimensional arsenic-precipitate arrays in GaAs // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61, № 2. P. 177–179.
33. Bert N.A. et al. Spatial Ordering of As Clusters Due to Indium Delta-Doping of LTMBE GaAs // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1995. Vol. 417. P. 135.
34. Chaldyshev V. V. et al. Ostwald ripening in two-dimensional and three-dimensional systems of As clusters in low temperature grown GaAs films // Materials Science and Engineering. 1997. Vol. 238, № 1. P. 148–151.
35. Chaldyshev V. V. et al. Local stresses induced by nanoscale As-Sb clusters in GaAs matrix // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80, № 3. P. 377–379.
36. Baidakova M. V. et al. Structural study of low-temperature grown superlattices of GaAs with delta-layers of Sb and P // Physica B Condens Matter. 2009. Vol. 404, № 23–24. P. 4970–4973.
37. Boitsov A. V. et al. As cluster array formation in GaAs grown by molecular-beam epitaxy at a low temperature and δ -doped with phosphorus // Semiconductors. 2009. Vol. 43, № 2. P. 266–268.

38. Baidakova M. V. et al. Structural transformations in the low-temperature grown GaAs with superlattices of Sb and P δ -layers // *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater. Acta Crystallogr B*. 2013. Vol. 69, № 1. P. 30–35.
39. Nolte D.D. Optical scattering and absorption by metal nanoclusters in GaAs // *J Appl Phys*. 1994. Vol. 76, № 6. P. 3740–3745.
40. Crouse D. et al. Optical absorption by Ag precipitates in AlGaAs // *J Appl Phys*. 1997. Vol. 81, № 12. P. 7981–7987.
41. Lukin P. V. et al. Optical properties of GaAs structures containing a periodic system of layers of AsSb metal nano-inclusions // *Semiconductors*. 2012. Vol. 46, № 10. P. 1291–1295.
42. Ushanov V.I. et al. Fröhlich resonance in the AsSb/AlGaAs system // *Physics of the Solid State*. 2014. Vol. 56, № 10. P. 1952–1956.
43. Ushanov V.I. et al. Plasmon resonance in new AsSb–AlGaAs metal–semiconductor metamaterials // *Semiconductors*. 2015. Vol. 49, № 12. P. 1587–1591.
44. Bert N.A. et al. Metallic AsSb nano-inclusions strongly enriched by Sb in AlGaAsSb metamaterial // *J Appl Phys*. 2019. Vol. 125, № 14.
45. 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*. 2006. Vol. 24, № 3. P.
46. Mccray W.P. MBE deserves a place in the history books // *Nat Nanotechnol*. 2007. Vol. 2, № 5. P. 259–261.
47. Rebohle L. et al. Molecular beam epitaxy // *Reports on Progress in Physics*. 1985. Vol. 48, № 12. P. 1637.

48. Arthur J.R. Interaction of Ga and As₂ Molecular Beams with GaAs Surfaces // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39, № 8. P. 4032–4034.
49. Cho A.Y. Growth of III–V semiconductors by molecular beam epitaxy and their properties // Thin Solid Films. 1983. Vol. 100, № 4. P. 291–317.
50. Sorokin S. V. et al. Molecular Beam Epitaxy of Layered Group III Metal Chalcogenides on GaAs (001) Substrates // Materials. 2020. Vol. 13, № 16. P. 3447.
51. Mathews S. et al. MBE synthesis of InAs/GaAs quantum dots and their characterisation // Proceedings of the International Conference on «Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies». 2013. P. 517–519.
52. Foxon C.T., Joyce B.A. Interaction kinetics of As₄ and Ga on {100} GaAs surfaces using a modulated molecular beam technique // Surf. Sci. 1975. Vol. 50, № 2. P. 434–450.
53. Melloch M.R. et al. Low-temperature grown III-V materials // Annu. Rev. Mater. Sci. 1995. Vol. 25. P. 547–600.
54. Liliental-Weber Z. et al. Breakdown of crystallinity in low-temperature-grown GaAs layers // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58, № 19. P. 2153–2155.
55. Eaglesham D.J. et al. Limited thickness epitaxy in GaAs molecular beam epitaxy near 200 °C // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58, № 1. P. 65–67.
56. Eaglesham D.J. Semiconductor molecular-beam epitaxy at low temperatures // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 77, № 8. P. 3597–3617.
57. Yachmenev A.E. et al. Arsenides-and related III-V materials-based multilayered structures for terahertz applications: Various designs and growth technology // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2020. Vol. 66, № 2. P. 100485.

58. Cha H.-W. et al. Transmission Electron Microscopy Specimen Preparation of Delicate Materials Using Tripod Polisher // *Appl. Microsc.* 2016. Vol. 46, № 2. P. 110–115.
59. Strecker A. et al. Progress in the preparation of cross-sectional TEM specimens by ion-beam thinning // *International Journal of Materials Research.* 2003. Vol. 94, № 3. P. 290.
60. Хирш П., Хови А., Николсон Р. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. Москва: Мир, 1968.
61. Фульц Б., Хау Деймс М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов. 1-е изд. / под ред. Даниленко В. М.: Техносфера, 2011.
62. Tanaka M. Convergent-Beam Electron Diffraction // *Electron Crystallography.* Springer, Dordrecht, 1997. P. 77–113.
63. Martin G.M. Optical assessment of the main electron trap in bulk semi-insulating GaAs // *Appl. Phys. Lett.* 1981. Vol. 39, № 9. P. 747–748.
64. Liu X. et al. Native point defects in low-temperature-grown GaAs // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67, № 2. P. 279–281.
65. Schiferl D., Barrett C.S. The crystal structure of arsenic at 4.2, 78 and 299°K // *J Appl Crystallogr.* 1969. Vol. 2, № 1. P. 30–36.
66. Swanson H.E., Fuyat R.K., Ugrinic G.M. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, 1954. Vol. 3. 539 p.
67. Chaldyshev V. V. et al. Enhanced As-Sb intermixing of GaSb monolayer superlattices in low-temperature grown GaAs // *Appl Phys Lett.* 2001. Vol. 79, № 9. P. 1294–1296.

68. 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*. 1991. Vol. 9, № 4. P. 2328–2332.
69. Egger U. et al. Interdiffusion studies in GaAsP/GaAs and GaAsSb/GaAs superlattices under various arsenic vapor pressures // *J Appl Phys*. 1997. Vol. 81, № 9. P. 6056–6061.
70. Shaw D. *Diffusion in Semiconductors* // Springer Handbooks. Springer, Cham, 2017. P. 1–1.
71. Wang L. et al. Ga Self-Diffusion in GaAs Isotope Heterostructures // *Phys Rev Lett*. 1996. Vol. 76, № 13. P. 2342.
72. Liliental-Weber Z. et al. Rapid thermal annealing of low-temperature GaAs layers // *Appl Phys Lett*. 1995. Vol. 66, № 16. P. 2086–2088.
73. Берг Н. и др. Структура слоев индия в низкотемпературном арсениде галлия и ее изменение при отжиге в интервале температур 500–700°C. 1998. Т. 32.
74. Egger U. et al. Interdiffusion studies in GaAsP/GaAs and GaAsSb/GaAs superlattices under various arsenic vapor pressures // *J Appl Phys*. 1997. Vol. 81, № 9. P. 6056–6061.
75. Stolwijk N.A. et al. Self-diffusion on the arsenic sublattice in GaAs investigated by the broadening of buried nitrogen doping layers // *Physica B Condens Matter*. 1999. Vol. 273–274. P. 685–688.
76. Schultz M. et al. Experimental and computer simulation studies of diffusion mechanisms on the arsenic sublattice of gallium arsenide // *J Appl Phys*. 1998. Vol. 83, № 10. P. 5295–5301.

77. Khreis O.M. et al. Intermixing in GaAsSb/GaAs single quantum wells // *J Appl Phys.* 1998. Vol. 84, № 7. P. 4017–4019.
78. Baumlér M. et al. Electron paramagnetic resonance identification of the Sb_G, heteroantisite defect in GaAs:Sb // *Phys Rev B.* 1989. Vol. 39, № 9.
79. Васильев В.И. и др. Формирование тройных твердых растворов АІІВV на пластинах GaAs и GaSb за счет твердофазных реакций замещения // *ФТП.* 2015. Т. 49, № 7. С. 984.
80. Losurdo M. et al. Fundamental reactions controlling anion exchange during mixed anion heterojunction formation: Chemistry of As-for-Sb and Sb-for-As exchange reactions // *J Appl Phys.* 2006. Vol. 100, № 1.
81. Vasil'ev V.I. et al. Formation of A₃B₅ ternary solid solutions on GaSb plates by solid-state substitution reactions // *J Phys Conf Ser.* 2014. Vol. 572, № 1.
82. Gebauer J. et al. Determination of the Gibbs free energy of formation of Ga vacancies in GaAs by positron annihilation // *Phys Rev B.* 2003. Vol. 67, № 23. P. 235207.
83. Bliss D.E., Walukiewicz W., Haller E.E. Annealing of AsGa-related defects in LT-GaAs: The role of gallium vacancies // *J Electron Mater.* 1993. Vol. 22, № 12. P. 1401–1404.
84. Chroneos A. et al. Antisites in III-V semiconductors: Density functional theory calculations // *J Appl Phys.* 2014. Vol. 116, № 2.
85. 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.* 2018. Vol. 13, № 1. P. 1–13.
86. Chaldyshev V. V. et al. Investigation of dislocation loops associated with As-Sb nanoclusters in GaAs // *J Appl Phys.* 2005. Vol. 97, № 2.

87. Bouša D. et al. Surface Energy of Black Phosphorus Alloys with Arsenic // ChemNanoMat. 2020. Vol. 6, № 5. P. 821–826.
88. 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. 2005. Vol. 95, № 12. P. 125502.
89. Wang X.S. et al. Self-assembly of antimony nanowires on graphite // Appl Phys Lett. 2006. Vol. 88, № 23.
90. Akhtar D. et al. Metastable structures of liquid-quenched and vapour-quenched antimony films // J Mater Sci. 1979. Vol. 14, № 4. P. 988–994.
91. Ushanov V.I. et al. Plasmon Resonance in a System of Bi Nanoparticles Embedded into (Al,Ga)As Matrix // Nanomaterials. 2024. Vol. 14, № 1. P. 109.
92. Butkutė R. et al. Bismuth Quantum Dots in Annealed GaAsBi/AlAs Quantum Wells // Nanoscale Res Lett. 2017. Vol. 12, № 1. P. 1–7.
93. Wu M. et al. Formation and phase transformation of Bi-containing QD-like clusters in annealed GaAsBi // Nanotechnology. 2014. Vol. 25, № 20.
94. Baladés N. et al. Analysis of Bi Distribution in Epitaxial GaAsBi by Aberration-Corrected HAADF-STEM // Nanoscale Res Lett. 2018. Vol. 13, № 1. P. 1–8.
95. Properties: An Insight to Bismuth [Electronic resource]. URL: <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=590> (accessed: 21.01.2025).