

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСИ — ИНДИЯ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В ПРОЦЕССЕ ГАЗОФАЗОВОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Быковский В. А., Иванютин Л. А., Кольченко Т. И.,
Ломако В. М., Цыпленков И. Н., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В.

Методами низкотемпературной фотолюминесценции и нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней исследованы эпитаксиальные слои арсенида галлия, полученные газофазовой эпитаксией из металлоорганических соединений, легированные изovalентной примесью — индием.

Обнаружено, что даже при весьма низкой концентрации индия ($< 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) происходят заметные изменения концентраций мелких доноров и акцепторов, а также глубоких уровней. Полученные экспериментальные данные анализируются с учетом результатов предшествующих исследований изovalентного легирования арсенида галлия.

Легирование арсенида галлия изovalентной примесью — индием предоставляет возможности тонкого управления ансамблем дефектов и примесей материала [1]. В частности, при выращивании слоев GaAs методом газофазовой эпитаксии из металлоорганических соединений легирование индием позволяет снизить концентрацию глубоких центров рекомбинации [2], увеличить диффузионную длину носителей заряда [3] и интенсивность низкотемпературной краевой фотолюминесценции [4].

В данной работе совместно методами нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) и низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) исследовано влияние изovalентного легирования индием на концентрацию примесей с мелкими уровнями и дефектов с глубокими уровнями в слоях арсенида галлия, выращенных методом газофазовой эпитаксии из металлоорганических соединений.

Эпитаксиальные слои GaAs : In толщиной 1.5—2.5 мкм выращивались на подложках *n*-GaAs (100) при 630 °С. Отношение компонент V/III в газовой фазе составляло ~ 10 . Содержание индия в слоях определялось методом рентгено-спектрального микроанализа и варьировалось в пределах $3 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Все образцы обладали *n*-типом проводимости. Для емкостных измерений на поверхности слоев были сформированы барьеры Шоттки GaAs/Al. Измерения *C*—*V*-характеристик и НЕСГУ проводились на спектрометре с $\Delta C/C \approx 10^{-4}$. Спектры ФЛ исследовались при 4.2 К с разрешением не хуже 0.1 эВ.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ при 4.2 К арсенида галлия с концентрацией индия $[In] = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (а) и нелегированного (б). Видно, что спектры качественно подобны и не содержат новых линий, которые можно было бы связать с изovalентным центром In.

В спектрах экситонной ФЛ арсенида галлия, как легированного индием, так и нелегированного, доминировала рекомбинация экситонов, связанных на нейтральных донорах (D^0X) и нейтральных акцепторах (A^0X). Наблюдались также более слабые пики, обусловленные рекомбинацией свободных экситонов (FX), экситонов, связанных на ионизированных донорах (D^+X), и, кроме того, линия 1.511 эВ, обозначаемая обычно *g*. В более длинноволновой области спектра доминировали линии, связанные с донорно-акцепторными переходами (DA)

и переходами зона проводимости — акцептор с участием мелкого фонового акцептора углерода. Наблюдались также более слабые пики с участием другого фонового акцептора — цинка.

При легировании индием все линии ФЛ смещались в длинноволновую сторону (рис. 2, а) в соответствии с уменьшением ширины запрещенной зоны [5]:

$$E_g(\text{GaAs} : \text{In}) = E_g(\text{GaAs}) - b[\text{In}], \quad (1)$$

где $b = 0.7 \cdot 10^{-19}$ эВ/см⁻³. Отсутствие существенных отклонений экспериментальных данных от расчетной зависимости, по-видимому, свидетельствует о малости упругих напряжений в исследованных слоях и позволяет использовать методику ФЛ для контроля концентрации индия вплоть до $1 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

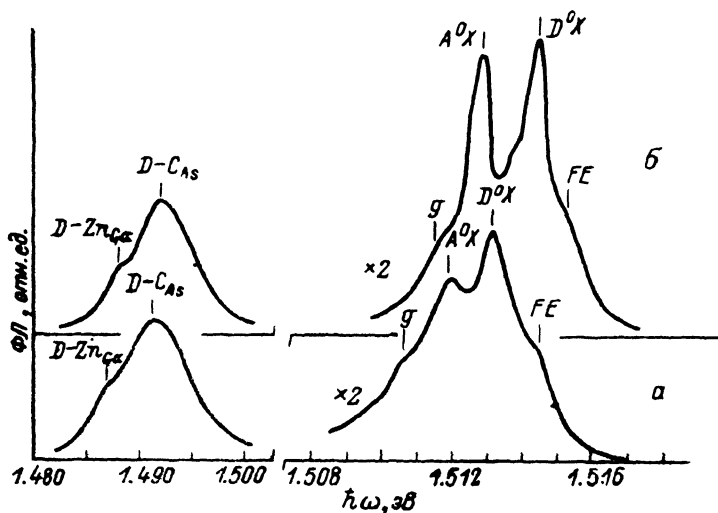


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции при 4.2 К.

а — GaAs : In ([In]= $1.7 \cdot 10^{19}$ см⁻³), б — GaAs, не легированный индием.

На рис. 2, б представлены зависимости отношения интенсивностей линий ФЛ DA/D^0X от концентрации индия в слоях. Видно, что при увеличении [In] до 10^{19} см⁻³ это отношение увеличивается в ~ 2 раза.

В спектрах НЕСГУ исследованных слоев (рис. 3) наблюдались пики $E1$, $E2$, $E4$ и высокотемпературный пик $E3$, известный в литературе как $EL2$. Энергия активации эмиссии для этих пиков составляла соответственно 0.185 ($\sigma_\infty \approx 10^{-14}$ см²), 0.31 ($\sigma_\infty \approx 2 \cdot 10^{-14}$ см²), 0.61 ($\sigma_\infty \approx 4 \cdot 10^{-14}$ см²) и 0.83 эВ ($\sigma_\infty \approx 2 \cdot 10^{-13}$ см²). Все эти центры ранее обнаруживались в слоях GaAs, выращенных МОС гидридным методом, в которые индий специально не вводился [6]. Новых уровней, которые можно было бы связать с изовалентным центром In, нами не обнаружено.

Наибольшую концентрацию во всех исследованных слоях имел центр $EL2$, физическая природа и свойства которого в последнее время являются предметом интенсивных исследований [7]. Хотя детальная структура этого центра окончательно не установлена, многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в состав $EL2$ входит антиструктурный дефект As_{Ga} .

Амплитуды пиков $E2$ и $E4$ в спектрах НЕСГУ зависели от условий охлаждения структур перед измерениями. Если охлаждение от $T \approx 400$ К проводилось при наличии обратного смещения на барьере Шоттки ($U \approx 4$ В), то в спектрах НЕСГУ наблюдался пик $E2$, а $E4$ отсутствовал (рис. 3, кривая 1). При охлаждении от той же исходной температуры при отсутствии смещения в спектрах преобладал пик $E4$ (рис. 3, кривая 2). Это явление было полностью обратимым, любой из двух спектров можно было получить, меняя условия охлаждения. Такое поведение характерно для метастабильных дефектов в полупроводниках, имеющих в одном зарядовом состоянии несколько конфигурационных состояний. Кинетики конфигурационных переходов $E2 \rightarrow E4$ и $E4 \rightarrow E2$ были детально

исследованы в работе [6], где показано, что данные переходы происходят в интервале 330—420 К, характеризуются кинетикой первого порядка, а энергии активации переходов составляют 0.83 ± 0.1 и 2.1 ± 0.3 эВ соответственно. Таким образом, можно заключить, что пики НЕСГУ $E2$ и $E4$ принадлежат одному и тому же метастабильному центру. Хотя природа этого центра неизвестна, можно отметить, что подобные свойства характерны для комплексов мелких доноров или акцепторов с собственными дефектами решетки [6].

На рис. 4 представлены зависимости концентрации свободных электронов n и концентраций центров $E1$, $E2$ ($E4$), $E3$ ($EL2$) от содержания индия в эпитаксиальных слоях на глубине 0.5—1.5 мкм от поверхности. Видно, что содержание глубоких центров во всех исследованных слоях невелико ($N_T/n < 0.1$). При легировании индием до $\sim 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ концентрация свободных электронов и центра $EL2$ увеличивается в 3—4 раза. Концентрация центров $E1$ и $E2$ ($E4$) увеличивается на порядок в области крайне низких концентраций индия, а в диапазоне $5 \cdot 10^{18} < [In] < 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ остается практически неизменной. При этом,

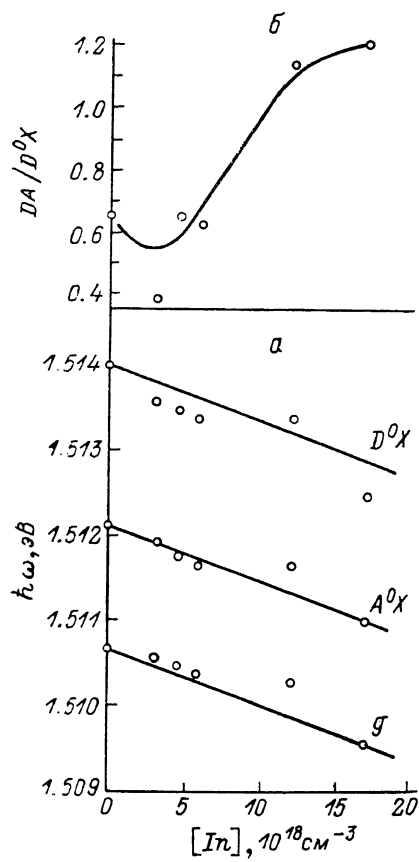


Рис. 2. Зависимости от концентрации индия в эпитаксиальных слоях GaAs энергетического положения экситонных линий ФЛ ($h\nu$) (а), отношения интенсивностей линии донорно-акцепторной рекомбинации и линии рекомбинации экситона, связанного на мелких нейтральных донорах (DA/D^0X) (б).

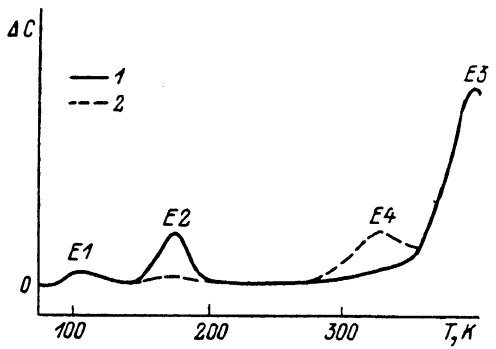


Рис. 3. Типичные спектры НЕСГУ эпитаксиальных слоев GaAs : In для различных режимов охлаждения структур. U, В: 1 — 4, 2 — 0, $e = 13.1$ мс.

как видно из рис. 4, во всех образцах концентрация центров $E1$ и $E2$ ($E4$) существенно ниже концентрации центра $EL2$, вследствие чего общее соотношение N_T/n при легировании индием практически не изменяется.

На рис. 5 представлена зависимость концентрации свободных носителей от соотношения интенсивностей линий ФЛ экситонов, связанных на мелких акцепторах (A^0X) и мелких донорах (D^0X), которое характеризует степень компенсации мелких примесей. Видно, что увеличение концентрации свободных электронов сопровождается некоторым снижением степени компенсации мелких примесей.

Итак, представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что легирование арсенида галлия индием в процессе газофазовой эпитаксии из металлоорганических соединений приводит к изменению ансамбля точечных дефектов и примесей даже при весьма низких концентрациях $[In] < 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ (< 0.1 мол %).

Увеличение концентрации свободных электронов при легировании индием нельзя связать с ростом концентрации глубоких центров $E1$, $E2$ или $EL2$ (рис. 4), так как концентрация последних мала. Перераспределение интенсивности ФЛ от экситонной полосы к межпримесной свидетельствует об увеличении концентрации мелких примесей (рис. 2, б). При этом, как и следовало ожидать, интегральная интенсивность ФЛ несколько увеличивается, что коррелирует с данными работы [4]. Следует отметить, что одновременно с возрастанием концентрации мелких доноров, по-видимому, увеличивается и концентрация мелких акцепторов, так как весьма существенному увеличению n соответствует уменьшение A^0X/D^0X лишь в ~ 1.5 раза.

Увеличение концентрации по меньшей мере трех мелких примесей различной

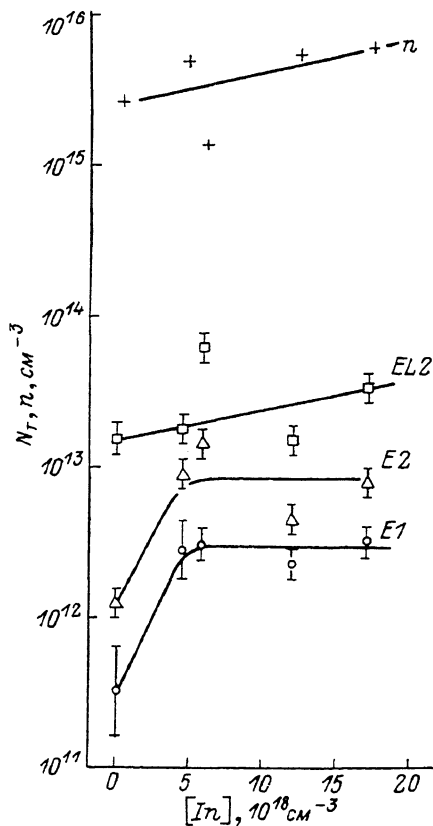


Рис. 4. Зависимости от содержания индия в эпитаксиальных слоях GaAs концентрации свободных электронов (n) и ловушек $E3$ ($EL2$), $E2$ ($E4$), $E1$.

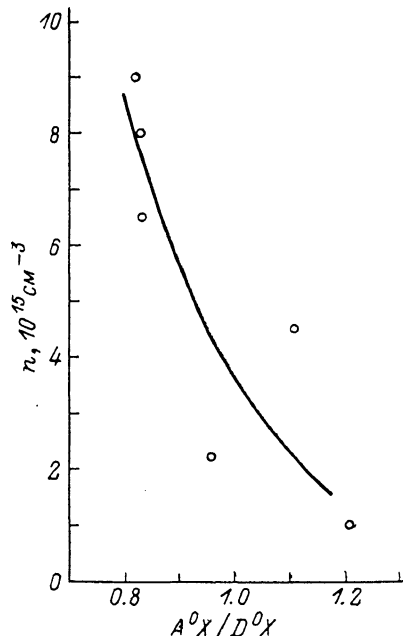


Рис. 5. Зависимость концентрации свободных электронов (n) от отношения интенсивностей линий экситонов, связанных на мелких акцепторах и мелких донорах (A^0X/D^0X).

химической природы (донор, акцептор — углерод и акцептор — цинк) может быть обусловлено тремя наиболее вероятными причинами: 1) загрязнением реактора, 2) усилением захвата примесей из-за присутствия индия на поверхности роста, 3) переходом части примеси из скоплений, преципитатов и т. п. в электрически активное состояние. Как и авторам [4], последняя причина представляется нам предпочтительной.

Одним из наиболее важных механизмов изменения ансамбля дефектов и примесей при изовалентном легировании арсенида галлия в процессе жидкофазной эпитаксии является изменение отклонения от стехиометрии [8, 9]. В работе [4] по мере увеличения уровня легирования индием в процессе газофазовой эпитаксии из металлоорганических соединений наблюдалось закономерное увеличение интенсивности линии ФЛ, связанной с цинком или магнием, по отношению к линии, обусловленной углеродом, что также может быть интерпретировано как изменение отклонения от стехиометрии. Нам, однако, не удалось обнаружить подобный эффект, возможно, потому, что в спектрах ФЛ исследованных нами образцов пик, связанный с Zn, был весьма слабым на фоне длинноволнового крыла полосы, обусловленной углеродом. Известно, однако, что кон-

центрация глубокого центра $EL2$, в состав которого входит антиструктурный дефект As_{Ga} , весьма чувствительна к отклонениям от стехиометрии [10]. В связи с этим увеличение концентрации центра $EL2$ при легировании индием, по-видимому, можно рассматривать как свидетельство изменения отклонения от стехиометрии в сторону увеличения соотношения As/Ga . Нетрудно видеть, что такая интерпретация зависимости концентрации центра $EL2$ от уровня легирования индием согласуется с экспериментальными данными [4]. Следует отметить, что подобные явления, свидетельствующие об изменении отклонения от стехиометрии, наблюдались при легировании арсенида галлия индием в процессах жидкофазной [8] и молекулярно-лучевой [11] эпитаксии. Таким образом, изменение отклонения от стехиометрии в пользу атомов V группы при изовалентном легировании примесью III группы (индием) является, по-видимому, весьма общим свойством эпитаксиальных слоев $GaAs$:In.

Другим важным аспектом изовалентного легирования при газофазовой и жидкофазной эпитаксии является подавление глубоких центров, связанных с собственными дефектами решетки, ассоциированными с электрически активными примесями [2, 12, 13]. Однако в противоположность данным указанных работ в исследованных нами эпитаксиальных слоях наблюдается существенное увеличение концентрации глубоких центров $E1$ и $E2$ уже при весьма низких уровнях легирования индием (рис. 4). Причина подобного расхождения экспериментальных данных, по-видимому, состоит в том, что явления, описанные в [2, 12, 13], имеют место при относительно больших концентрациях индия, т. е. за пределами диапазона, исследованного в данной работе. Возрастание концентрации центров $E1$ и $E2$ при низких уровнях легирования индием, возможно, связано с особенностью дефектообразования из-за присутствия атомов In в адсорбционном слое на поверхности роста.

Таким образом, можно заключить, что изовалентное легирование арсенида галлия индием даже при относительно низкой концентрации $[In] < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ позволяет заметно изменять состояние ансамбля дефектов и примесей материала. Несмотря на определенные особенности, обусловленные выращиванием слоев методом газофазовой эпитаксии из металлоорганических соединений, обнаруженные явления и закономерности качественно подобны тем, что наблюдались при легировании арсенида галлия индием в процессах жидкофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии.

Список литературы

- [1] Баженов В. К., Фистуль В. И. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 8. С. 1345—1362.
- [2] Beneking H., Narozny P., Emeis N. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 8. P. 828—830.
- [3] Beneking H., Narozny P., Roentgen P., Yoshida M. // IEEE EDL. 1986. V. EDL-7. N 2. P. 101—103.
- [4] Laurenti J. P., Roentgen P., Wolter K., Seibert K., Kurz H., Camassel J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 8. P. 4155—4163.
- [5] Бирюлин Ю. Ф., Ганина Н. В., Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 108—114.
- [6] Buchwald W. R., Johnson N. M., Trombetta L. P. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 15. P. 1007—1009.
- [7] Bourgoin J. C., Von Bardeleben H. J., Stievenard D. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 9. P. R65—R91.
- [8] Бирюлин Ю. Ф., Ганина Н. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 6. С. 1104—1107.
- [9] Бирюлин Ю. Ф., Воробьева В. В., Голубев В. Г., Голубев Л. В., Иванов-Омский В. И., Новиков С. В., Осутин А. В., Савельев И. Г., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В., Ярошевич О. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 12. С. 2201—2209.
- [10] Dobrilla P. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 12. P. 6767—6769.
- [11] Missous M., Singer K. E., Nicholas D. J. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. P. 314—318.
- [12] Бирюлин Ю. Ф., Ганина Н. В., Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 108—114.
- [13] Kalukhow V. A., Chikichev S. I. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 88. P. K59—K61.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 31.07.1989
Принята к печати 11.08.1989