

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ $p$ -GaAs : Ge МЕТОДОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Журавлев К. С., Чикичев С. И., Штаске Р., Якушева Н. А.

Методом низкотемпературной фотолюминесценции проведено исследование комплексообразования в сильно легированном  $p$ -GaAs : Ge, полученном методом жидкофазной эпитаксии. Установлено, что при легировании образуются два центра рекомбинации, ответственных за полосы фотолюминесценции с  $\hbar\omega=1.3$  и  $1.2$  эВ. Показано, что концентрация этих центров увеличивается с увеличением температуры роста и в диапазоне концентраций  $p=5\cdot 10^{17}\div 1\cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> степенным образом зависит от концентрации легирующей примеси, причем показатель степени этой зависимости определяется температурой роста. Анализ этих данных позволил высказать предположение, что эти центры состоят из пары атомов германия и точечного дефекта, концентрация которого зависит от температуры роста, а при низких температурах эпитаксии — от концентрации легирующей примеси. В состав центра  $C$  входит, вероятно, вакансия мышьяка, а в состав центра  $D$  — междоузельный мышьяк или мышьяк на месте галлия.

*Введение.* Известно, что при легировании в полупроводниках образуются комплексы легирующей примеси и точечных дефектов, которые при достаточной их концентрации оказывают значительное влияние на люминесцентные и электрофизические свойства материала. Состав комплексов, их концентрация определяются условиями приготовления материала, типом и концентрацией легирующей примеси. В жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) пленки выращиваются в условиях, близких к равновесным, при сравнительно низких температурах, что существенно упрощает анализ экспериментальных данных. Однако явление комплексообразования в  $p$ -GaAs : Ge, полученном ЖФЭ, практически не изучалось. В работах [1, 2] было отмечено появление широкой полосы фотолюминесценции (ФЛ) с энергией максимума  $\hbar\omega=1.3$  эВ в  $p$ -GaAs : Ge с  $p > 1\cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В нашей предыдущей работе [3] было показано, что в диапазоне концентраций  $p=5\cdot 10^{17}\div 2\cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> интенсивность этой полосы квадратично возрастает с концентрацией легирующей примеси, что, с нашей точки зрения, доказывает ее связь с комплексом, включающим в себя атомы примеси.

В настоящей работе установлено, что наблюдавшаяся ранее длинноволновая полоса ФЛ в эпитаксиальном  $p$ -GaAs : Ge состоит из двух полос с энергиями максимумов  $\hbar\omega=1.32$  и  $1.19$  эВ. Определены функциональные зависимости концентрации комплексов, ответственных за эти полосы ФЛ, от концентрации легирующей примеси при различных температурах роста. На основе анализа этих зависимостей высказана гипотеза о составе комплексов.

### Методика эксперимента

Исследуемые пленки выращивались методом ЖФЭ из расплава галлия на подложках полуизолирующего GaAs ориентации (100) в трех температурных интервалах ( $708\div 650$ ,  $800\div 750$ ,  $900\div 875$  °C). В дальнейшем мы будем указывать температуру начала эпитаксии ( $T_p$ ). Скорость охлаждения раствора расплава во всех экспериментах была одинаковой, т. е. равной  $0.7$  град/мин.

Концентрация свободных носителей определялась из измерений коэффициента Холла методом Ван-дер-Пау, холл-фактор принимался равным единице. Толщины пленок лежали в интервале  $10 \div 15$  мкм.

Стационарная ФЛ в диапазоне длин волн  $0.8 \div 1.15$  мкм измерялась на установке, описанной в работе [3]. Для регистрации рекомбинационного излучения в диапазоне до 2 мкм использовалось охлаждаемое фотоспротивление PbS. Для возбуждения ФЛ использовался He—Ne-лазер с длиной волны  $6328 \text{ \AA}$ , плотность возбуждения равнялась  $30 \text{ Вт/см}^2$ .

### Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны спектры ФЛ при  $T=77 \text{ К}$  пленок с разной концентрацией дырок, выращенных при  $T_p=900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Наряду с полосой зона-акцепторной рекомбинации (B) в спектрах присутствуют перекрывающиеся полосы

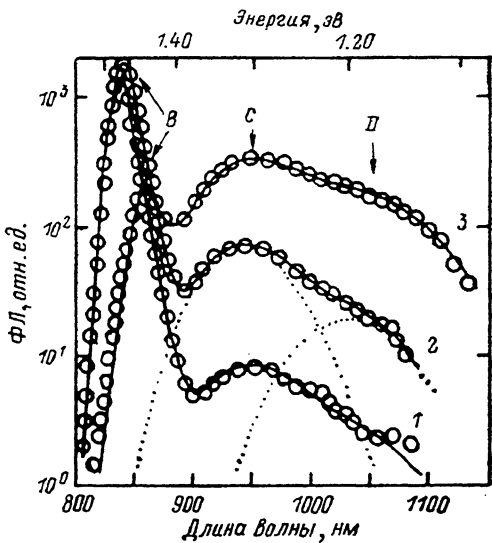


Рис. 1. Спектры ФЛ пленок, выращенных при  $T_p=900 \text{ }^\circ\text{C}$ , с различной концентрацией дырок.

$p, \text{ см}^{-3}$ : 1 —  $2.6 \cdot 10^{18}$ , 2 —  $1.3 \cdot 10^{19}$ , 3 —  $2.0 \cdot 10^{19}$ . Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — аппроксимация спектров суммой трех полос, пунктирные — расчет элементарных полос.

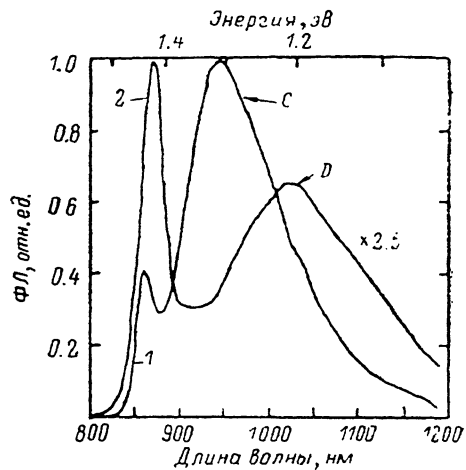


Рис. 2. Спектры ФЛ пленки с  $p=1.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при разных температурах.

$T, \text{ К}$ : 1 — 60, 2 — 130.

С и D. Полоса D в спектрах пленок с  $p < 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  проявляется в виде длинноволнового крыла полосы C, а при  $p > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ее относительная интенсивность возрастает и в спектре ФЛ возникает характерный излом. Отчетливо полоса D видна в спектрах ФЛ, измеренных при температурах  $T > 100 \text{ К}$ , при которых происходит термическое гашение полосы C (рис. 2). В диапазоне длин волн  $1.2 \div 2.0$  мкм не было обнаружено полос ФЛ, интенсивность или энергетическое положение которых зависели бы от уровня легирования.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ пленок с одинаковой концентрацией дырок ( $p=8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), выращенных при разных температурах. Видно, что интенсивность полос C и D увеличивается с увеличением температуры роста.

Для количественного анализа зависимостей интегральной интенсивности полос от уровня легирования и температуры роста спектры ФЛ были представлены в виде суммы трех полос. Форма полос C и D полагалась гауссовой, а их положение и ширина определялись на спектре образца с  $p=1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и оказались равными  $\hbar\omega_c=(1.317 \pm 0.012) \text{ эВ}$ ,  $\sigma_c=(55 \pm 2) \text{ мэВ}$ ;  $\hbar\omega_D=(1.19 \pm 0.01) \text{ эВ}$ ,  $\sigma_D=(54 \pm 2) \text{ мэВ}$ . При меньших уровнях легирования эти параметры оставались неизменными, и хорошее согласие измеренных и расчетных спектров, показанных сплошной линией на рис. 1, достигалось лишь вариацией интенсивностей полос.

Для нахождения связи между интенсивностями полос и концентрациями центров рекомбинации было вычислено отношение интегральных интенсивностей полос  $C$  и  $D$  ( $I_{C,D}$ ) к интегральной интенсивности полосы  $B$  ( $I_B$ ),  $S_{C,D} = I_{C,D}/I_B$ . При условии, что доля неравновесных носителей, рекомбинирующих через уровни центров, пропорциональна концентрации центров, величина  $S_{C,D}$  пропорциональна отношению концентраций центров рекомбинации [4, 5]:

$$S_{C,D} = a \frac{N_{C,D}}{N_a}. \quad (4)$$

Здесь  $N_{C,D}$  — концентрации центров  $C$  и  $D$ ,  $N_a$  — концентрация мелких

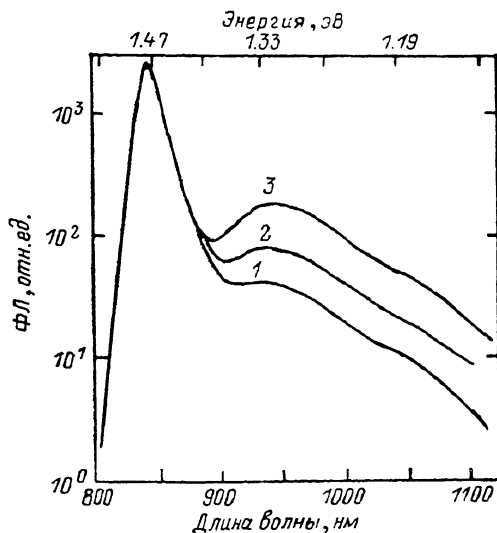


Рис. 3. Спектры ФЛ пленок с одинаковой концентрацией дырок  $p = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , выращенных при разных температурах.

$T_p, ^\circ\text{C}$ : 1 — 708, 2 — 800, 3 — 900.

акцепторов,  $a$  — множитель, который не может быть определен из имеющихся данных. В дальнейшем мы полагаем, что этот множитель не зависит от уровня легирования. Для выполнения вышеизложенного условия спектры ФЛ измерялись при достаточно низком уровне возбуждения.

На рис. 4 приведены зависимости величин  $S_{C,D}$  от концентрации дырок для пленок, выращенных при различных температурах. Сплошной линией пока-

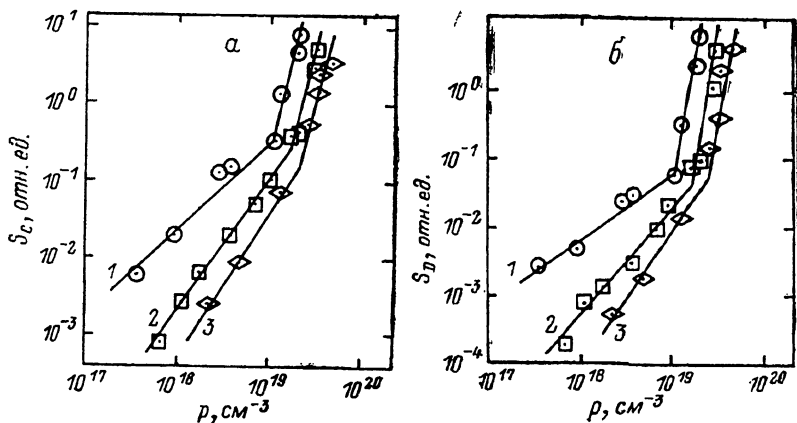


Рис. 4. Зависимость относительной интегральной интенсивности полос  $C$  (а) и  $D$  (б) от концентрации дырок для пленок, выращенных при разных температурах.

$T, ^\circ\text{C}$ : 1 — 900, 2 — 800, 3 — 708.

зана аппроксимация этих зависимостей функцией вида  $y = bp^\alpha$ . Эти данные показывают, что интенсивности полос  $C$  и  $D$  возрастают с увеличением  $T_p$  и степенным образом зависят от концентрации дырок, причем показатель степени определяется температурой роста. При больших концентрациях дырок ( $p > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) наблюдается увеличение показателя степени  $\alpha$ , что, очевидно, обусловлено увеличением доли электрически не активного германия в GaAs с ростом уровня легирования [6].

В работах [7, 8] было показано, что в  $p\text{-GaAs} : \text{Ge}$  с уровнем легирования  $p = (1 \div 10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , выращенном в диапазоне температур  $T_p = 700 \div 900 ^\circ\text{C}$ ,

Численные значения параметров, описывающих зависимость концентрации комплексов в сильно легированном  $p$ -GaAs : Ge, полученном методом ЖФЭ, от температуры роста и концентрации мелких акцепторов

Полоса ФЛ	Параметры	$T_p, ^\circ\text{C}$		
		708	800	900
C	$b$	$(5.2 \pm 2.0) \cdot 10^{-4}$	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	$(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$
	$\gamma$	$2.9 \pm 0.2$	$2.66 \pm 0.05$	$2.1 \pm 0.1$
D	$b$	$(6.5 \pm 1.1) \cdot 10^{-5}$	$(5.6 \pm 1.0) \cdot 10^{-4}$	$(6.5 \pm 1.3) \cdot 10^{-3}$
	$\gamma$	$3.1 \pm 0.2$	$2.5 \pm 0.1$	$1.96 \pm 0.15$

коэффициент компенсации мал (0.2) и постоянен; концентрация комплексов также мала, поэтому можно считать, что

$$p = N_a - N_d \approx N_a \quad (2)$$

Из соотношений (1), (2) и экспериментально установленных зависимостей величины  $S_{C, D}$  от концентрации дырок при  $5 \cdot 10^{17} \leq p \leq 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  может быть получена функциональная зависимость концентрации центров  $C$  и  $D$  от концентрации мелких акцепторов. Эта зависимость имеет вид

$$N_{C, D} = \frac{b}{a} N_a^{\gamma+1} = \frac{b}{a} N_a^\gamma \quad (3)$$

где величины  $b$  и  $\gamma$  существенно зависят от  $T_p$ , их значения приведены в таблице. Для оценки погрешности определения этих величин находились их значения, при которых среднеквадратичное отклонение расчетной и экспериментальной зависимостей увеличивалось на 10 % от своего минимального значения.

### Обсуждение результатов

Полученные функциональные зависимости концентрации центров рекомбинации от концентрации акцепторов в диапазоне легирования  $5 \cdot 10^{17} \leq p \leq 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при различных температурах роста свидетельствуют о том, что центры  $C$  и  $D$  имеют сложный состав и, очевидно, являются комплексами легирующей примеси и точечных дефектов (ТД). Действительно, степенная зависимость концентрации центров от концентрации акцепторов может быть объяснена, если предположить, что в состав комплексов входят несколько атомов легирующей примеси и(или) заряженные ТД, концентрация которых увеличивается с увеличением уровня легирования. Влияние  $T_p$  на концентрацию комплексов, очевидно, связано с экспоненциальным увеличением концентрации ТД с ростом  $T_p$ . Необходимо отметить, что если при температуре роста концентрация ТД велика и вплоть до высоких уровней легирования ( $p \leq 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) превышает концентрацию примеси, то именно ТД определяют нейтральность в пленке и их концентрация не будет зависеть от концентрации легирующей примеси [9]. Расчеты концентрации ТД в GaAs, проведенные в работах [10, 11], показывают, что при  $T_p = 900^\circ\text{C}$  эта ситуация может реализоваться. В этом случае квадратичная зависимость концентрации комплексов от концентрации легирующей примеси может быть объяснена тем, что в состав центров входят два атома германия. При низкой температуре роста ( $T_p = 700^\circ\text{C}$ ) концентрация ТД меньше, и, видимо, уже при  $p > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  легирующая примесь начинает определять нейтральность в растущей пленке. В этом случае концентрация ТД зависит от концентрации легирующей примеси: увеличивается концентрация дефектов, имеющих заряд противоположного знака, и уменьшается концентрация дефектов с зарядом того же знака, что

и примеси [12]. Это приводит к тому, что концентрация комплексов начинает возрастать, как куб концентрации легирующей примеси. При  $T_p = 800^\circ\text{C}$  концентрация ТД имеет промежуточное значение и  $N_{C, D}$  изменяются, как  $\sim N_a^{2.5}$ .

Для проверки изложенного предположения о составе комплексов необходимо знать, какие именно ТД входят в состав комплексов, и их концентрации при температурах роста. Из данной модели комплексов следует, что ТД, входящие в состав комплексов, должны быть донорами, следовательно, это могут быть вакансии мышьяка ( $V_{As}$ ), мышьяк в междоузлии ( $As_i$ ) и мышьяк на месте галлия ( $As_{Ga}$ ) [9, 12]. Основываясь на экспериментальных данных из [13], авторы работ [10, 11] предположили, что в GaAs основным является разупорядочение, по Френкелю, в подрешетке мышьяка. В работе [14] было показано, что значительную концентрацию в GaAs могут иметь антиструктурные дефекты. Очевидно, что из имеющихся данных окончательно определить состав центров не представляется возможным. Тем не менее тот факт, что при больших уровнях легирования ( $p > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) интенсивность полосы  $D$  возрастает с увеличением концентрации германия быстрее, чем интенсивность полосы  $C$  (рис. 1), позволяет предположить, что в состав центра  $D$  входит  $As_i$  либо  $As_{Ga}$ . Действительно, в работе [15] был проведен расчет концентрации ТД в GaAs : Zn и показано, что при встраивании в GaAs цинк начинает заполнять вакансии галлия, а также смещать атомы галлия, вызывая формирование антиструктурных дефектов GaAs. По-видимому, аналогичные процессы могут происходить и при легировании германием. При больших уровнях легирования германий, встраивающийся в подрешетку мышьяка, будет уменьшать концентрацию  $V_{As}$  и увеличивать концентрацию  $As_{Ga}$  и(или)  $As_i$ .

**Заключение.** Таким образом, в настоящей работе установлено, что в  $p$ -GaAs : Ge, полученном ЖФЭ из расплава галлия, образуются два центра рекомбинации  $C$  и  $D$ , концентрация которых увеличивается с увеличением температуры роста и степенным образом зависит от концентрации легирующей примеси, причем показатель степени этой зависимости определяется температурой роста. Экспериментальные результаты объяснены в предположении, что центрами рекомбинации являются комплексы, состоящие из пары атомов германия и точечного дефекта, концентрация которого зависит от температуры роста и при низких температурах эпитаксии — от концентрации легирующей примеси. В состав комплекса  $C$ , вероятно, входит вакансия мышьяка, а в состав комплекса  $D$  — междоузельный мышьяк или мышьяк на месте галлия.

Авторы выражают благодарность А. С. Терехову за полезные дискуссии и С. П. Мощенко за помощь в подготовке автоматизированной установки фотолюминесценции.

#### Список литературы

- [1] Rosztozy F. E., Ermanis F., Hayashi I., Schwartz B. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 1. P. 264—260.
- [2] Kressel H., Ettenberg M. // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 23. N 9. P. 511—513.
- [3] Журавлев К. С., Терехов А. С., Якушева Н. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 5. С. 777—779.
- [4] Кужк П. Л. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1980. Т. 16. В. 9. С. 1509—1513.
- [5] Glinchuk K. D., Prokhorovich A. E., Rodionov V. E., Vovnenko V. I. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 49. P. 593—602.
- [6] Rosztozy F. E., Wolfstirn K. B. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 1. P. 426—429.
- [7] Neumann H., Jacobs K., van Nam N., Koj W., Krause C. // Phys. St. Sol. (a). 1977. V. 44. P. 675—678.
- [8] Журавлев К. С., Морозов Б. В., Терехов А. С., Якушева Н. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 4. С. 702—705.
- [9] Сакаласкас А., Янушкавичус З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. Вильнюс, 1988. 155 с.
- [10] Бублик В. Т., Морозов А. Н., Освенский В. Б., Гайдай В. И., Гришина С. П., Портной О. Г. // Кристаллография. 1979. Т. 24. В. 6. С. 1230—1236.
- [11] Hurlle D. T. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1979. V. 40. P. 613—626.
- [12] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 655 с.
- [13] Бублик В. Т., Каратаев В. В., Кулагин Р. С., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Столяров О. Г., Холодный Л. П. // Кристаллография. 1973. Т. 18. В. 2. С. 353—356.
- [14] Van Vechten J. A. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 423—429.
- [15] Jansen R. W., Sankey O. F. // Sol. St. Commun. 1987. V. 64. N 2. P. 197—201.

Институт физики полупроводников СО АН СССР  
Новосибирск

Получена 12.02.1990  
Принята к печати 21.05.1990