

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСИ In НА СВОЙСТВА И АНСАМБЛЬ ДЕФЕКТОВ GaAs, ВЫРАЩИВАЕМОГО МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Лубышев Д. И., Мигаль В. П., Преображенский В. В.,
Семягин Б. Р., Стенин С. И., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В.

С помощью низкотемпературной фотолюминесценции исследовано влияние изовалентного легирования арсенида галлия индием в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии на концентрацию донорных и акцепторных фоновых примесей, а также дефектов решетки. Предложен механизм, объясняющий обнаруженную в данной работе значительную часть известных из литературы изменений концентраций дефектов и примесей при изовалентном легировании GaAs индием в процессе МЛЭ. Этот механизм заключается в изменении отклонения от стехиометрии в кристалле в пользу атомов мышьяка при неизменном соотношении $[III]/[V]$ на поверхности роста вследствие особенностей встраивания атомов индия в кристалл.

Введение. Изовалентное легирование монокристаллов и эпитаксиальных пленок арсенида галлия индием часто используется в последние годы для улучшения свойств материала. В частности, при легировании индием пленок GaAs, выращиваемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), удается повысить плотность дислокаций [1], концентрацию глубоких электронных ловушек [2-3], увеличить подвижность свободных носителей [3, 6] и их диффузионную длину [4], увеличить интенсивность экситонной фотолюминесценции [7].

В данной работе исследована фотолюминесценция (ФЛ) пленок GaAs, легированных изовалентной примесью In в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Показано, что полученные в работе результаты, а также большая часть экспериментальных данных [2-7], касающихся изменения концентраций точечных дефектов и примесей, находят объяснение в рамках одного механизма, выражающегося в изменении отклонения от стехиометрии в кристалле при легировании GaAs индием в процессе МЛЭ.

1. Методика выращивания и исследования образцов

Эпитаксиальные пленки GaAs : In выращивались в двухкамерной установке МЛЭ на подложках полужолирующего GaAs : Cr ориентации (100). Легирования электрически активными примесями не производилось. Температура и скорость роста составляли 580 °С и ~1 мкм/ч. Толщина выращенных пленок ~2-3 мкм. Все образцы обладали *p*-типом проводимости. Концентрация и подвижность носителей заряда измерялись методом Ван-дер-Пау при 77 и 300 К. Исследования низкотемпературной ФЛ проводились при 4.2 К с разрешением не хуже 0.1 мэВ [8].

Выращивание эпитаксиальных пленок проводилось в условиях стабилизации поверхности мышьяком вблизи структурного поверхностного перехода $(3 \times 6) \rightleftharpoons (2 \times 4)$ As, что контролировалось методом дифракции быстрых электронов на отражение. Концентрация индия в пленках варьировалась в пределах 10^{15} — 10^{20} см⁻³ путем изменения температуры индиевого источника. Содержание индия на поверхности роста определялось методом электронной спектроскопии, а в объеме образца — по сдвигу спектра низкотемпературной

ФЛ. Было обнаружено, что концентрация индия на поверхности выращиваемой пленки превышает его концентрацию в объеме на 2 порядка, что свидетельствует о накоплении индия в адсорбционном слое. Сегрегация индия на ростовой поверхности тройных соединений InGaAs ранее наблюдалась в [9]. Обогащение поверхностного слоя индием вызывало необходимость увеличивать отношение потоков As/Ga для поддержания поверхностной структуры $(3 \times 6) \rightleftharpoons (2 \times 4)$ As во время роста при увеличении уровня легирования индием.

2. Результаты исследования

Типичные значения концентрации и подвижности носителей заряда при 77 K в образцах GaAs, индием не легированных, составляли $p=2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\mu=5000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Уже при весьма низком уровне легирования индием ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) концентрация дырок уменьшается до $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а подвижность возрастает до $7800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что свидетельствует об уменьшении концентрации ионизированных примесей.

Типичные спектры ФЛ при 4.2 K GaAs:In и нелегированного GaAs, выращенного в идентичных условиях, приведены на рис. 1. Видно, что спектры качественно подобны и не содержат новых линий, которые можно было бы связать с изовалентной примесью — индием. Спектры содержат две группы линий — экситонную и акцепторную. Наиболее интенсивной экситонной линией является линия D^0X , возникающая при рекомбинации экситонов, связанных на мелких нейтральных донорах. Хорошо разрешается также линия 1.511 эВ, обозначаемая обычно g и приписываемая рядом авторов [10–12] экситону, связанному на дефекте с глубоким уровнем. Из рис. 1 видно, что по мере увеличения уровня легирования индием интенсивность линии g уменьшается.

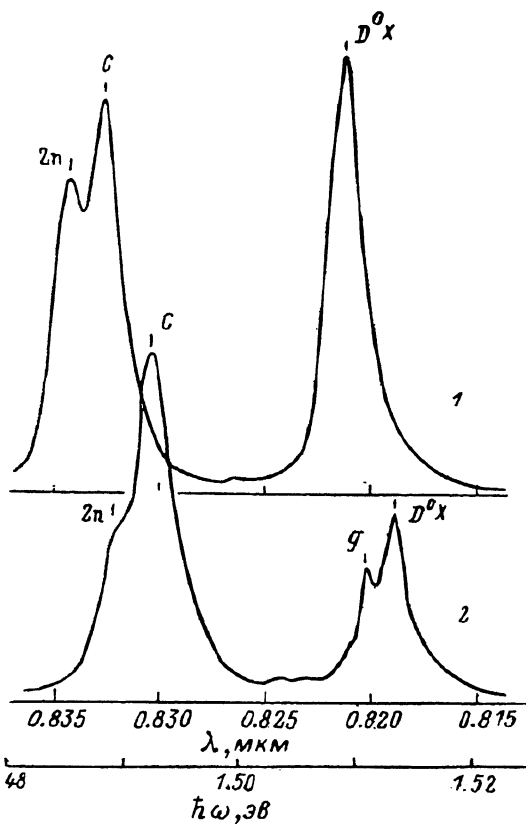


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции при 4.2 K пленок GaAs:In (1) и нелегированного GaAs (2).

По энергетическому положению акцепторных линий с учетом изменения ширины запрещенной зоны в GaAs:In можно заключить, что основным мелким акцептором во всех исследованных образцах является углерод. Наблюдалась также линия, связанная с другим мелким акцептором — цинком. Интенсивности линий углерода I_C в образцах GaAs и GaAs:In (при концентрации индия $[In]=0.03-0.3 \text{ мол} \%$) близки, однако образцы GaAs:In характеризуются при этом более высокими интенсивностью экситонной ФЛ (рис. 2) и интегральной интенсивностью рекомбинационного излучения (рис. 1). Следует отметить, что подобное увеличение интенсивности ФЛ при легировании GaAs индием в процессе МЛЭ наблюдалось ранее в [7].

На рис. 3 приведены зависимости от концентрации индия отношений интенсивностей линий ФЛ, связанных с мелкими акцепторами Zn и C, а также экситонных линий g и D^0X . Поскольку физическая природа линий в каждой из ука-

занных пар, по-видимому, подобна, на основании данных, представленных на рис. 3, можно заключить, что при легировании GaAs индием изменяются соотношения концентраций соответствующих дефектов и примесей, а именно отношение концентраций $[Zn_{Ga}]/[C_{As}]$ увеличивается в ~ 2 раза, а отношение концентраций дефектов, ответственных за образование полосы g , и мелких доноров уменьшается на порядок.

3. Обсуждение результатов

Увеличение концентрации цинка по отношению к концентрации углерода при легировании GaAs индием можно было бы связать с простым загрязнением слоев цинком, гипотетически присутствующим в индиевом источнике. Однако данные гальваномангнитных измерений (понижение концентрации свободных носителей, увеличение их подвижности при 77 К) свидетельствуют не об увели-

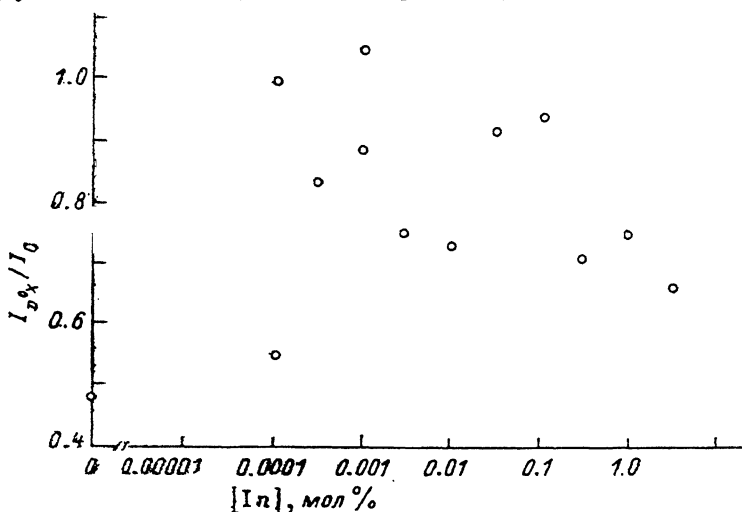


Рис. 2. Зависимость от концентрации индия отношения интенсивностей экситонной линии и линии ФЛ, связанной с углеродом.

чения, а о снижении концентрации акцепторов при легировании индием. Об уменьшении концентрации примесей свидетельствует также возгорание экситонной люминесценции по отношению к примесной.

Следовательно, изменение отношения концентраций Zn и C нельзя целиком приписать увеличению концентрации цинка. Таким образом, согласно приведенным экспериментальным данным, концентрация углерода в пленках уменьшается при изовалентном легировании индием.

Акцепторы Zn и C встраиваются в различные подрешетки GaAs. В связи с этим причиной изменения отношения их концентраций может быть изменение отклонения от стехиометрии в объеме кристалла, т. е., другими словами, изменение соотношения $[III]/[IV]$ в кристалле.¹ Выше упоминалось о том, что в процессе выращивания пленок поддерживалась неизменной поверхностная структура $(3 \times 6) \rightleftharpoons (2 \times 4)As$. Однако неизменность отношения концентраций компонентов $[III]/[IV]$ на поверхности роста еще не гарантирует неизменности этого соотношения в кристалле. Процесс встраивания в кристаллическую решетку GaAs атомов In по сравнению с атомами Ga, несомненно, затруднен (в силу, например, различия атомных размеров), о чем свидетельствует упоминавшееся выше накопление индия на поверхности роста. Вследствие этого, а также вследствие того, что при легировании индием использовались большие молекулярные потоки As (при неизменной поверхностной структуре), следует ожидать, что при достаточно высокой температуре роста легирование GaAs

¹ Такого рода эффекты наблюдались нами ранее при варьировании отношения молекулярных потоков GaAs [8].

индием должно вызывать изменение отклонения от стехиометрии в кристалле, причем отношение $[III]/[V]$ должно уменьшаться. Этот механизм объясняет наблюдаемые изменения отношения концентраций примесей $[Zn_{Ga}]/[C_{As}]$ (рис. 3), встраивающихся в различные подрешетки кристалла.

В работах [3, 6] сообщалось об увеличении концентрации свободных электронов и их подвижности при легировании индием в процессе МЛЭ кристаллов GaAs, легированных амфотерной примесью Si. Этот эффект связывался авторами [3] с перераспределением амфотерной примеси кремния по подрешеткам кристалла. Нетрудно видеть, что увеличение $[Si_{Ga}]/[Si_{As}]$, наблюдавшееся в [3, 6], подобно увеличению $[Zn_{Ga}]/[C_{As}]$, обнаруженному в данной работе, может быть обусловлено изменением отклонения от стехиометрии в кристалле вследствие присутствия индия на поверхности роста. Авторы [3] для объяснения обсуждаемого явления использовали другой, альтернативный механизм, основанный на предположении, что атомы In связывают в кристалле вакансии мышьяка, уменьшая тем самым эффективное соотношение концентраций вакансий в подрешетках $[V_{As}]/[V_{Ga}]$. Однако исследования спектров глубоких уровней показали [2-6], что в слоях GaAs:In, выращенных методом МЛЭ, концентрация глубоких уровней ниже, чем в не легированном индием GaAs, а каких-либо новых уровней, которые можно было бы

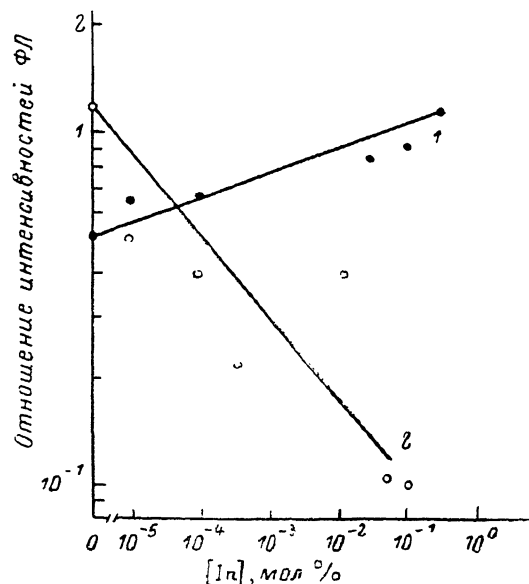


Рис. 3. Зависимости от концентрации индия отношения интенсивностей линий ФЛ, связанных с акцепторами Zn и C (1), и экзитонных линий g и D^0X (2).

связать с комплексами типа $V_{As}-In_{Ga}$, обнаружено не было. Кроме того, не ясны и физические причины, которые могли бы существенно препятствовать замещению атомами кремния вакансий мышьяка, расположенных в непосредственной близости от атомов индия.

Таким образом, наиболее вероятной причиной увеличения $[Zn_{Ga}]/[C_{As}]$ и $[Si_{Ga}]/[Si_{As}]$ является изменение отклонения от стехиометрии вследствие влияния индия на процесс роста кристалла.

Как видно из рис. 1, интенсивность линий ФЛ, связанных с мелкими акцепторами, в GaAs:In во всяком случае не ниже, а интенсивность экзитонной ФЛ примерно в 2 раза выше, чем в нелегированном GaAs. Поскольку, как нами отмечалось, концентрация мелких примесей при легировании GaAs индием уменьшается, возрастание эффективности излучательной рекомбинации может быть связано только с уменьшением скорости рекомбинации на дефектах и примесях с глубокими уровнями. Существенное уменьшение концентрации дефектов с глубокими уровнями, характерных для арсенида галлия, выращиваемого МЛЭ, при легировании индием действительно наблюдалось методом релаксационной спектроскопии [2-6].

В исследованном спектральном диапазоне 0.8—1.0 мкм в наших образцах лишь одна линия (g) может, по-видимому, быть приписана центру с глубоким уровнем $[10^{-12}]$. Как следует из рис. 3, концентрация ответственных за линию g центров по отношению к концентрации мелких доноров уменьшается при легировании индием более чем на порядок. Физико-химическая природа центров, ответственных за линию g , неизвестна, однако наши предшествующие исследования показали [8], что интенсивность линии g существенно зависит от отклонения от стехиометрии и при уменьшении отношения молекулярных потоков III/V

быстро уменьшается. Таким образом, вероятной причиной уменьшения концентрации дефектов с глубокими уровнями, ответственных за линию ФЛ, при легировании GaAs индием является изменение отклонения от стехиометрии в кристалле в сторону избытка мышьяка. Этот вывод согласуется с результатами анализа изменения концентрации мелких примесей.

На основании проведенного анализа экспериментальных данных можно заключить, что изменение отклонения от стехиометрии в кристалле в пользу элемента V группы при неизменном соотношении [III].[V] на поверхности роста является одним из основных механизмов воздействия изovalентной примеси индия на ансамбль электрически активных примесей и дефектов в арсениде галлия, выращенном методом МЛЭ. Этот механизм, по-видимому, является весьма общим и вызывает сходные изменения в ансамбле дефектов GaAs, несмотря на существенные различия процессов роста кристаллов, например, при жидкофазной [13] и молекулярно-лучевой эпитаксиях.

Список литературы

- [1] Takeuchi H., Shinohara M., Oe K. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1986. V. 25. N 5. P. L303—L305.
- [2] Bhattacharya P. K., Dhar S., Beger P., Juang F. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 49. N 4. P. 470—472.
- [3] Missous M., Singer K. E., Nikolas D. J. // *J. Cryst. Growth.* 1987. V. 81. P. 315—348.
- [4] Li A. Z., Kim H. K., Jeong J. C., Wong D., Sclesinger T. E., Milnes A. G. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. N 7. P. 3497—3504.
- [5] Ioannou D. E., Huang J. V., Iliadis A. A. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 26. P. 2258—2260.
- [6] Uddin A., Anderson T. G. // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. N 5. P. 3101—3106.
- [7] Lee M. K., Chin T. H., Dayem A., Agyekum E. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. N 26. P. 2653—2655.
- [8] Лубышев Д. И., Мигаль В. П., Преображенский В. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // *ФТП.* 1989. Т. 23. В. 10. С. 1913—1916.
- [9] Moison J. M., Guille C., Honray F. et al. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 40. N 9. P. 6149—6162.
- [10] Massies J., Etienne P., Deraly F., Linh N. T. // *Surf. Sci.* 1980. V. 99. N 1. P. 121—131.
- [11] Skolnik M. S., Harris T. D., Tu C. W., Brennan T. M., Sturge M. D. // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 46. N 4. P. 427—429.
- [12] Beye A. C., Neu G. // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 58. N 9. P. 3549—3569.
- [13] Бирюлин Ю. Ф., Гандина Н. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // *ФТП.* 1985. Т. 19. В. 6. С. 1104—1107.

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

Получена 25.06.1990
Принята к печати 27.06.1990