

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs, ЛЕГИРОВАННЫХ Sn ИЛИ Te

Брук А. С., Говорков А. В., Мильвидский М. Г.,
Нуллер Т. А., Шленский А. А., Югова Т. Г.

Изучено влияние термообработки в протоке H_2 и под расплавом Ga—Al—As на распределение интенсивности микрокатодoluminesценции ($J_{МКЛ}$) по толщине слоев и спектры фотoluminesценции (ФЛ) легированных Sn или Te гомоэпитаксиальных слоев (ЭС) GaAs, полученных методом ЖФЭ. Были изучены слои толщиной $h \sim 80, 60, 45$ и 30 мкм, полученные путем химического утоньшения всей поверхности структуры или ступеньками. Показано, что термообработка в протоке H_2 приводит к существенному (в 4—10 раз) падению $J_{МКЛ}$ по всей толщине слоя с $h > 40$ мкм, при этом в ЭС, легированных Sn, это падение значительно сильнее, чем при легировании Te. В ЭС, легированных Sn, с $h < 40$ мкм изменение $J_{МКЛ}$ существенно меньше. Термообработка под расплавом Ga—Al—As приводит к восстановлению $J_{МКЛ}$ в областях, примыкающих к поверхности ЭС и к подложке, в ЭС, легированных Sn, в ЭС, легированных Te, восстановления $J_{МКЛ}$ не происходит после такой термообработки. Полученные результаты объясняются с позиции влияния типа и концентрации собственных точечных дефектов структуры, а также их диффузии и взаимодействия в процессе различных термообработок на рекомбинационные параметры эпитаксиальных слоев GaAs.

При получении гетероструктур GaAs—Ga_xAl_{1-x}As для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) подложки с буферным гомоэпитаксиальным слоем (ЭС) на стадии последующего эпитаксиального наращивания слоя твердого раствора Ga_xAl_{1-x}As ($x \sim 0.2$) подвергаются термообработке (ТО). Такая ТО может существенно влиять на рекомбинационные характеристики буферного слоя, а соответственно и на выходные параметры ФЭП, так как $p-n$ -переход располагается в этом слое. В связи с этим нами исследовано влияние термообработки на люминесцентные и структурные особенности эпитаксиальных слоев GaAs.

Методика эксперимента. Эпитаксиальные слои GaAs толщиной ~ 80 мкм были получены методом жидкофазной эпитаксии в интервале температур 850—600 °C на подложках GaAs марки САГОЧ с ориентацией {111}А. Слои легировались Sn или Te до концентраций носителей заряда на поверхности слоя $\sim 2 \cdot 10^{17}$ и $\sim 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ соответственно. В полученных слоях наблюдалось характерное неоднородное распределение концентрации носителей заряда и люминесцентных свойств по толщине, что может быть обусловлено: 1) неоднородным распределением легирующей примеси по толщине слоя (рис. 1); 2) выращиванием в широком интервале температур, приводящим к различию в концентрации собственных точечных дефектов структуры (СТДС) по толщине слоя; 3) диффузией СТДС из подложки в слой в процессе выращивания, вызывающей образование переходной области на границе с подложкой толщиной до 20—30 мкм [1]. Отмеченная неоднородность может существенно сказываться на параметрах ФЭП, так как в зависимости от толщины буферного слоя $p-n$ -переход может располагаться в областях с различными свойствами.

Для оценки влияния ТО на свойства слоев разной толщины с помощью химического травления были изготовлены тестовые структуры двух типов. В пер-

вом случае толщина ЭС в тестовом образце изменялась ступенчато с интервалом 10—20 мкм, во втором — травлением всей поверхности уменьшали толщину ЭС до 60, 45 и 30 мкм. ТО тест-структур первого типа проводили в протоке H_2 в режиме наращивания слоя твердого раствора, а на образцы второго типа после преэпитаксиальной ТО в протоке H_2 проводили наращивание слоя твердого раствора $Ga_xAl_{1-x}As$.

На исходных и ТО тест-структурах исследовали распределение интенсивности микрокатодолюминесценции (МКЛ) на поперечных сколах и спектральный состав фотолуминесценции (ФЛ) при 77 и 300 К на поверхности каждой ступени после удаления с нее нарушенного слоя толщиной 3—5 мкм. Кроме того, метал-

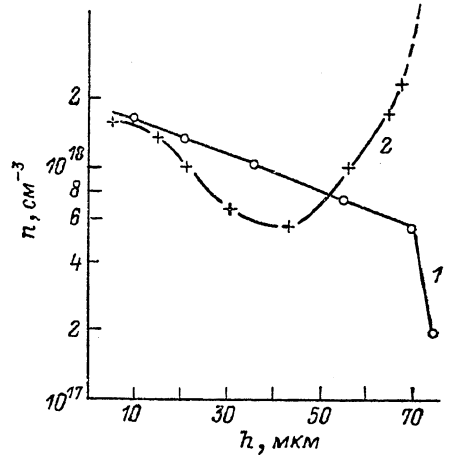


Рис. 1. Распределение концентрации носителей заряда по толщине эпитаксиальных слоев GaAs, легированных Sn (1) и Te (2).

лографически контролировали характер термического разложения поверхности и плотность микродефектов в ЭС.

Экспериментальные результаты. ФЛ исследования выявили при 77 К в исходных ЭС, легированных Sn, полосы излучения с $h\nu \approx 1.51$ и ≈ 1.28 эВ, в ЭС, легированных Te, при $n_0 < 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — полосы излучения с $h\nu \approx 1.51$ и ≈ 1.0 эВ, а при $n_0 > 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — еще и полосу с $h\nu \approx 1.2$ эВ.

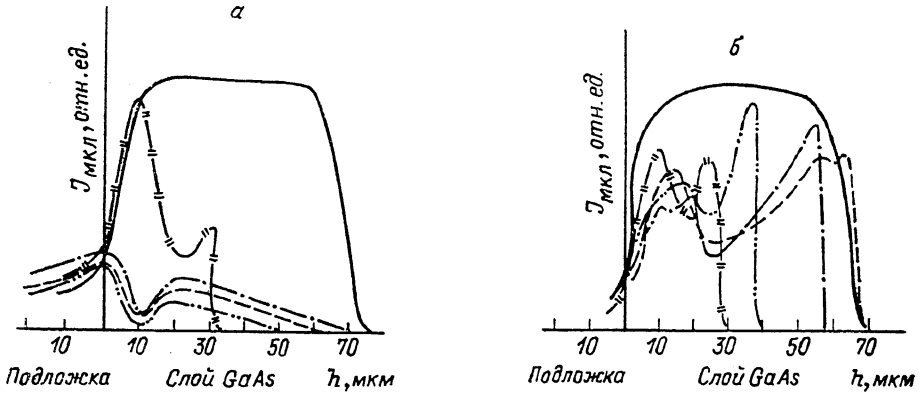


Рис. 2. Распределение интенсивности микрокатодолюминесценции $J_{МКЛ}$ по сколу легированных Sn эпитаксиальных слоев GaAs, термообработанных в протоке H_2 (а) и под слоем расплава (б).

Сплошные кривые — исходное состояние, штриховые — слой различной толщины.

На рис. 2, а представлено распределение интенсивности МКЛ ($J_{МКЛ}$) в исходной и ТО в протоке H_2 тест-структурах, легированных Sn. Видно, что характер распределения $J_{МКЛ}$ после ТО для слоев с $h > 40$ мкм практически одинаков, а величина $J_{МКЛ}$ резко снижается по сравнению с исходным состоянием по всей толщине слоя, обнаруживая минимум на расстоянии ~ 10 мкм от границы с подложкой. Для слоев с $h < 40$ мкм резкое снижение $J_{МКЛ}$ наблюдается только в приповерхностной области слоя.

Последующая ТО под расплавом Ga—Al—As приводит к увеличению $J_{МКЛ}$ почти до исходных значений в областях толщиной ~ 20 мкм как вблизи поверхности слоя, так и вблизи границы подложка—слой (рис. 2, б). В центральных областях ЭС $J_{МКЛ}$ возрастает меньше, что приводит к появлению на кривой распределения $J_{МКЛ}$ двух четко выраженных максимумов.

Исследование методом ФЛ показало, что в исходных тестовых структурах, легированных Sn, интенсивность краевой полосы при 300 К ($h\nu \approx 1.42$ эВ) по толщине слоя меняется незначительно. При 77 К интенсивность краевой полосы ($h\nu = 1.51$ эВ) имеет максимальное значение на поверхности слоев толщиной 30–50 мкм, а интенсивность длинноволновой полосы ($h\nu \approx 1.28$ эВ) растет по мере уменьшения толщины ЭС, что скорее всего связано с увеличением концентрации Sn в этих областях (рис. 1). После ТО в протоке H_2 слоев с $h > 40$ мкм интенсивность краевой полосы ФЛ при 300 и 77 К уменьшается более чем на порядок, а в слоях с $h < 40$ мкм — в 2–3 раза по сравнению с исходной, что хорошо согласуется с результатами МКЛ исследований. Интенсивность длинноволновой полосы после такой ТО в слоях с $h > 40$ мкм уменьшается в 2–4 раза, а в слоях с $h < 40$ мкм практически не изменяется. Последующая ТО под расплавом приводит к восстановлению интенсивности краевой полосы ФЛ.

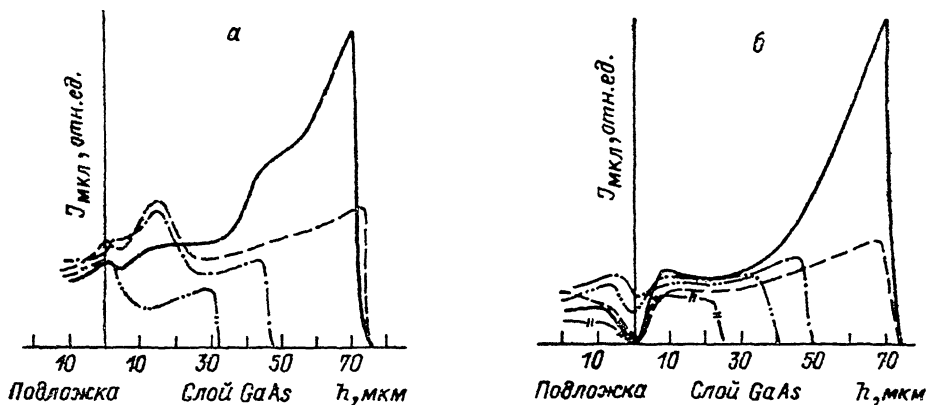


Рис. 3. Распределение интенсивности микрокатолюминесценции $J_{МКЛ}$ по слою легированных Те эпитаксиальных слоев GaAs, термообработанных в протоке H_2 (а) и под слоем расплава (б).

Обозначения те же, что и на рис. 2.

Интенсивность МКЛ в исходных тест-структурах, легированных Те, существенно возрастает по мере удаления от границы раздела с подложкой (рис. 3), что скорее всего связано с увеличением концентрации Те по толщине слоя (рис. 1) из-за увеличения его коэффициента распределения при уменьшении температуры эпитаксии. В слоях большой толщины при достижении $n \approx 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в спектре ФЛ при 77 К наблюдались краевая ($h\nu \approx 1.51$ эВ) и две длинноволновые полосы ($h\nu \approx 1.0$ и ≈ 1.2 эВ). В слоях меньшей толщины с $n < 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в длинноволновой части спектра наблюдалась только полоса с $h\nu \approx 1.0$ эВ.

ТО легированных Те тест-структур в протоке H_2 приводит к снижению интенсивности МКЛ и краевой полосы ФЛ в областях, прилегающих к поверхности, более чем в 2 раза. По мере удаления от поверхности $J_{МКЛ}$ медленно снижается, а при приближении к границе с подложкой падение сменяется ростом (рис. 3, а). Исследование спектров ФЛ при 77 К показало, что после такой ТО на поверхности всех ступенек в слое толщиной ~ 10 мкм в длинноволновой части спектра появляется дополнительная полоса с $h\nu \approx 1.39$ эВ. В остальном объеме слоя спектральный состав ФЛ не отличался от исходного. ТО тест-структур под слоем расплава Ga—Al—As не приводит к восстановлению интенсивности люминесценции (рис. 3, б).

Обсуждение результатов. Как было показано ранее [1], при легировании ЭС GaAs до $n > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ спектральный состав ФЛ, природа центров излучательной рекомбинации и состав присутствующих собственных точечных дефектов структуры сильно зависят от типа легирующей примеси. Так, в слоях, легированных Sn, в длинноволновой части спектра ФЛ наблюдается интенсивная полоса с $h\nu \approx 1.3$ эВ, которая обусловлена центрами, образующимися при наличии в ЭС избытка вакансий мышьяка (V_{As}) [2, 3]. В слоях, легированных Те,

в спектре ФЛ преобладают полосы 1.0 и 1.2 эВ, которые указывают на наличие в ЭС избытка вакансий галлия (V_{Ga}) [2, 4]. В слабо легированных ЭС ($n \leq 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) длинноволновые полосы излучения в спектре ФЛ отсутствуют. Результаты ТО в проточке H_2 показывают, что максимальное снижение интенсивности МКЛ и ФЛ наблюдается в слоях, легированных Sn. В слоях, легированных Te, эффект значительно меньше. При термообработке в этих условиях на поверхности слоя идет термическое разложение, в результате чего в приповерхностной области происходит интенсивная генерация V_{As} и Ga_i , которые могут диффундировать в объем ЭС.

Металлографические исследования показывают, что степень термического разложения поверхности зависит от типа и концентрации легирующей примеси. Введение Te приводит к более сильному термическому разложению поверхности при ТО в проточке H_2 (темные крупные капли галлия) по сравнению с нелегированными ЭС. Легирование Sn дает обратный эффект (маленькие бороздки)

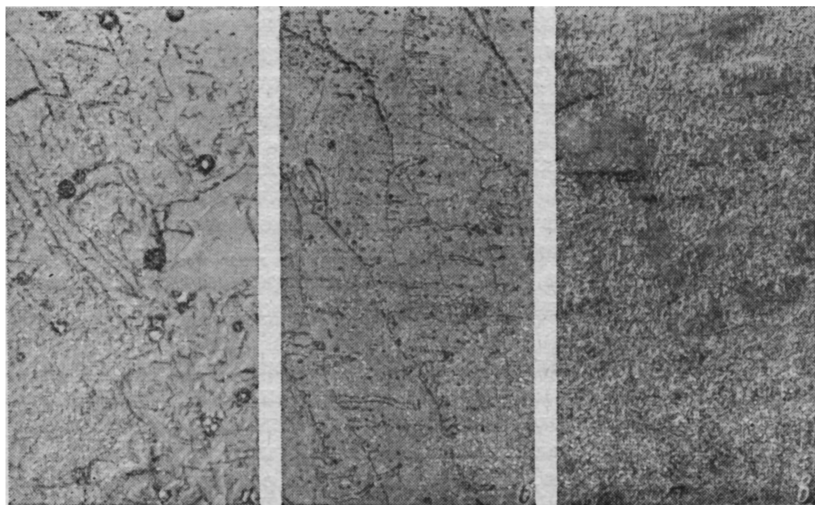


Рис. 4. Картины термического разложения поверхности эпитаксиальных слоев GaAs, легированных Te (а), нелегированных (б) и легированных Sn (в) в процессе термообработки в проточке H_2 (увел. $\times 100$).

(рис. 4). Так как концентрация Sn в ЭС по мере приближения к подложке возрастает, а концентрация Te до $h \sim 25$ мкм уменьшается (рис. 1), степень термического разложения поверхности «тонких» слоев ($h < 40$ мкм) будет в обоих случаях уменьшаться, что должно приводить к уменьшению потоков Ga_i и V_{As} в объем слоя. Справедливость этого подтверждается закономерным снижением плотности микродефектов, обусловленных избытком соответствующих СТДС и выявляемых химическим травлением, по мере уменьшения толщины слоя.

В слоях, легированных Sn, где состав СТДС сдвинут в сторону избытка V_{As} , дополнительная диффузия V_{As} и Ga_i приводит к резкому снижению эффективности люминесценции. Так как снижение $J_{МКЛ}$ происходит по всей толщине слоя, по-видимому, за время термообработки (~ 4 ч) Ga_i (как наиболее подвижный СТДС) успевает продиффундировать через весь слой. В то же время в слое с $h < 40$ мкм, прилегающем к подложке, эти изменения значительно слабее. Это может быть обусловлено как меньшим потоком Ga_i , из-за уменьшения термического разложения в тонких слоях, так и изменением состава СТДС в этой области за счет диффузии в процессе ТО V_{Ga} из подложки [1].

В слоях, легированных Te, состав СТДС сдвинут в сторону избытка V_{Ga} , и при диффузии Ga_i в эти слои в процессе ТО происходит взаимодействие Ga_i с V_{Ga} , приводящее к снижению общей концентрации СТДС, в результате чего наблюдаемое снижение интенсивности люминесценции значительно слабее.

Дополнительная термообработка под расплавом ЭС, легированных Sn, приводит к восстановлению эффективности люминесценции в приповерхностных областях за счет обратной диффузии Ga_i из слоя в расплав, а в приграничной с подложкой области — за счет взаимодействия Ga_i и V_{Ga}, диффундирующих из подложки, а также за счет стока Ga_i на границу с подложкой. В средней части слоев полного восстановления люминесцентных характеристик не происходит, так как за время ТО под расплавом введенный Ga_i не успевает полностью уйти к границам слоя.

В слоях, легированных Te, ТО под расплавом не приводит к росту интенсивности МКЛ, что скорее всего обусловлено тем, что преобладающими СТДС в таких слоях даже после диффузии в них Ga_i остаются галлиевые вакансии. В отличие от Ga_i диффузия V_{As} (имеющих меньшую величину коэффициента диффузии) с поверхности в процессе ТО в протоке H₂ происходит на сравнительно небольшую глубину (~10 мкм). Это заметным образом проявляется в слабо легированных и легированных Te слоях, где в спектре ФЛ при 77 К в приповерхностных областях появляются полосы с $h\nu \approx 1.39$ эВ.

Несмотря на сильное влияние Ga_i на эффективность люминесценции при исследованиях вольтфарадным методом и с помощью релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) на барьерах Шоттки, нам не удалось обнаружить появления дополнительных электрически активных центров в ЭС после термообработки. Это, по-видимому, связано с тем, что при измерении методом емкостной РСГУ на барьерах Шоттки в слоях n-типа исследуется только верхняя половина запрещенной зоны, в которой обычно отсутствуют глубокие уровни при получении слоев методом жидкофазной эпитаксии. Поэтому остается предположить, что снижение эффективности люминесценции происходит за счет образования центров безызлучательной рекомбинации, которые либо электрически не активны, либо расположены в нижней половине запрещенной зоны.

Таким образом, проведенные исследования показали, что люминесцентные свойства ЭС GaAs существенно зависят от типа и концентрации легирующей примеси, а также от режимов термообработки. Решающее влияние на свойства ЭС после ТО оказывает взаимодействие СТДС, присутствующих в исходном слое, с точечными дефектами, образующимися в результате частичного термического разложения поверхности ЭС, а также с СТДС, диффундирующими из подложки.

Л и т е р а т у р а

- [1] Брук А. С., Говорков А. В., Мильвидский М. Г., Попова Е. В., Шленский А. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1792—1795.
- [2] Брук А. С., Говорков А. В., Мильвидский М. Г., Попова Е. В., Шленский А. А. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 9. С. 1588—1593.
- [3] Камалов М. Н., Колесник Л. И., Мильвидский М. Г., Шершакова И. Н. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 159—163.
- [4] Алфёров Ж. И., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П., Третьяков Д. Н. // ФТП. 1967. Т. 1. В. 11. С. 1702—1705.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Получена 11.08.1988
Принята к печати 21.10.1988