

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ИНДИЕМ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Анастасьева Н. А., Большева Ю. Н., Освенский В. Б.,
Степанцова И. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В.

Исследованы низкотемпературная краевая фотолюминесценция, плотность дислокаций и разностная концентрация точечных дефектов в монокристаллах высокоомного арсенида галлия, легированного индием. Показано, что легирование GaAs индием приводит к уменьшению плотности дислокаций, увеличению и стабилизации интенсивности краевого рекомбинационного излучения и изменению интенсивностей фотолюминесценции с участием мелких доноров и акцепторов. Эти явления, в свою очередь, связаны с изменением ансамбля собственных точечных дефектов в кристалле, выражающемся, в частности, в изменении типа преобладающих дефектов решетки с вакансионного на междоузельный.

Легирование арсенида галлия изовалентной примесью — индием широко используется в настоящее время для получения высокоомных монокристаллов с низкой плотностью дислокаций [1-3]. Электрофизические свойства, термостабильность, структурное совершенство и другие параметры таких кристаллов являются предметом детального изучения [2-5]. В частности, на основе исследования краевой фотолюминесценции (ФЛ) разработана методика определения концентрации индия [6, 7]; установлено, что основным мелким акцептором является углерод, а глубоким донором — центр $EL2$.

Целью данной работы является исследование эффективности краевой излучательной рекомбинации в связи с изменением ансамбля собственных точечных дефектов в монокристаллах арсенида галлия при легировании индием.

Монокристаллы арсенида галлия диаметром 20—25 мм выращивали методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава слоем B_2O_3 в установке низкого давления в направлении $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$. Выращивание производилось из расплавов GaAs квазистехиометрического состава с добавками индия в элементарной форме или в виде соединения InAs. Образцы были вырезаны из начальных частей слитков.

Концентрация индия в кристаллах C_{In} определялась методами масс-спектрального и рентгеноспектрального микроанализов, а также контролировалась по смещению спектра краевой ФЛ при 4.2 К. Электропроводность и коэффициент Холла измерялись при 300 К. Все образцы имели n -тип проводимости, удельное сопротивление $> 10^6$ Ом·см и подвижность $(4 \div 5) \cdot 10^3$ см²/В·с.

Исследования ФЛ проводились при 4.2 К по стандартной методике [8] с разрешением не хуже 1 мэВ. Все образцы измерялись в строго идентичных условиях.

Плотность дислокаций N_d определялась по концентрации ямок травления, выявленных в селективном травителе $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ на плоскости $\{111\}$ или в расплаве КОН на плоскости $\{100\}$. Измерения периода решетки проводились методом Бонда с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ Å, а плотности — методом гидростатического взвешивания с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³.

При выращивании монокристаллов GaAs, не легированных индием, разностная концентрация точечных дефектов, определенная по результатам прецизионного измерения периода решетки и плотности [9, 10], была меньше нуля, что свидетельствует о преобладании в кристалле дефектов вакансионного типа.

По-видимому, этими дефектами являются вакансии мышьяка, что характерно для арсенида галлия, выращенного с избытком галлия [9, 10].

Плотность дислокаций в кристаллах, не легированных индием, составляла $\sim 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Зависимость средней плотности дислокаций от концентрации индия в кристаллах, выращенных в тех же условиях, представлена на рис. 1, а. Видно, что до концентрации индия $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ ат/см}^3$ плотность дислокаций не изменяется по сравнению с нелегированным GaAs. При более высокой концентрации индия наблюдается резкое (на порядок) уменьшение N_d . Начиная с этой же концентрации индия $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ ат/см}^3$ наблюдается отклонение значений периода решетки от теоретических, рассчитанных по правилу Вегарда (рис. 1, б). Расчет разностной концентрации точечных дефектов по методике [10] показал, что в том же диапазоне концентраций индия происходит смена преобладающего типа точечных дефектов с вакансионного на междоузельный.

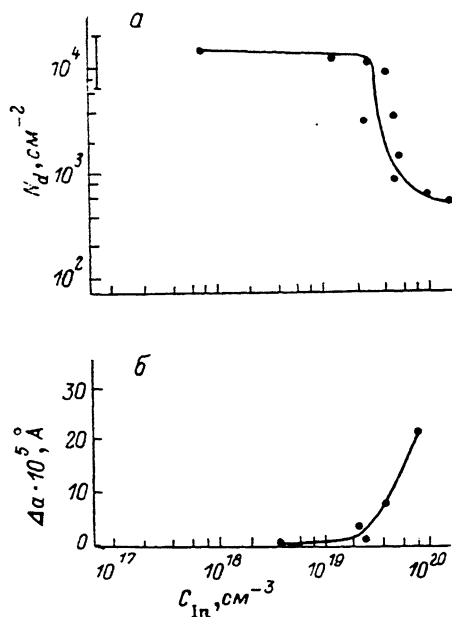


Рис. 1. Зависимости плотности дислокаций N_d (а) и отклонения периода решетки от рассчитанного по правилу Вегарда Δa (б) от концентрации индия в монокристаллах GaAs.

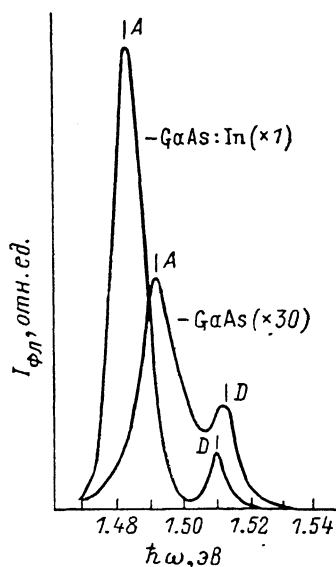


Рис. 2. Спектры краевой фотолуминесценции при 4.2 К GaAs и GaAs:In (в скобках — масштабные множители).

Типичные спектры ФЛ при 4.2 К арсенида галлия, легированного индием и нелегированного, приведены на рис. 2. Видно, что спектры качественно подобны и содержат две характерные полосы, одна из которых (D) связана с излучательной рекомбинацией на мелких донорах, а другая (A) — с переходами зона проводимости—акцептор и донор—акцептор [11]. По энергетическому положению акцепторной полосы можно заключить, что основным акцептором во всех исследованных образцах является углерод.

На рис. 3, а представлена зависимость отношения интенсивностей акцепторной и донорной линий ФЛ I_A/I_D от содержания индия в кристаллах. Из рис. 3, а видно, что при концентрации индия $> 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ отношение I_A/I_D закономерно увеличивается по сравнению со значениями, характерными для нелегированного арсенида галлия. Как видно из рис. 3, б, интегральная интенсивность краевой люминесценции нелегированного арсенида галлия изменялась от образца к образцу в широких пределах (более чем на порядок) без явной корреляции с измеренными при 300 К электрофизическими параметрами материала. Оценки концентрации фоновых примесей методом масс-спектрального анализа показали, что подобные изменения интенсивности краевого рекомбинационного излучения нельзя связать с изменением концентрации основных мелких доноров (кремния и серы) и акцепторов (углерода). Поскольку

обработка поверхности всех образцов была идентичной, а плотность дислокаций в нелегированных кристаллах варьировалась в относительно небольших пределах $(0.7 \div 2) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, обсуждаемые изменения интенсивности краевой ФЛ, по-видимому, вызваны изменениями скорости безызлучательной рекомбинации через обусловленные собственными точечными дефектами глубокие центры, т. е. связаны с нестабильностью ансамбля точечных дефектов в кристаллах, полученных в данных технологических условиях. В пользу этого предположения свидетельствует также большой разброс значений разностной концентрации точечных дефектов в кристаллах от $1 \cdot 10^{18}$ до $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Как видно из рис. 3, б, при легировании индием разброс значений интегральной интенсивности краевой ФЛ существенно уменьшается. Таким образом, легирование арсенида галлия индием, по-видимому, повышает стабильность ансамбля точечных дефектов в кристалле.

Из рис. 3, б также видно, что среднее значение интенсивности ФЛ для образцов GaAs : In выше, чем для нелегированных кристаллов. Как отмечалось, обработка поверхности кристаллов, легированных индием и нелегированных, была одинаковой. Поэтому увеличение интенсивности ФЛ, по-видимому, нельзя связать с изменением скорости поверхностной рекомбинации. Увеличение интенсивности ФЛ нельзя непосредственно связать и с уменьшением плотности дислокаций (рис. 1, а). Действительно, при $N_d \leq 10^4 \text{ см}^{-2}$ и характерных значениях диффузионных длин неравновесных носителей $l \sim 1$ —

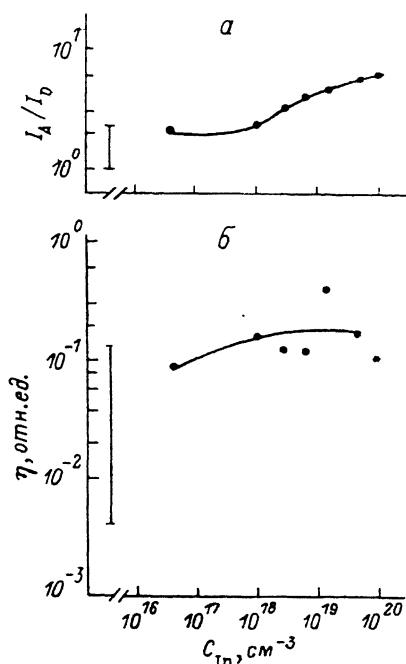


Рис. 3. Зависимости отношения интенсивностей акцепторной и донорной линий ФЛ I_A/I_D (а) и относительной интегральной интенсивности краевой ФЛ η (б) от концентрации индия в монокристаллах GaAs.

10 мкм всегда справедливо неравенство $N_d l^2 \ll 1$, и на дислокациях рекомбинирует лишь незначительная часть носителей заряда [12]. Косвенным подтверждением проведенной оценки, очевидно, может служить отсутствие резкого увеличения интенсивности ФЛ (рис. 3, б) при скачкообразном уменьшении плотности дислокаций от $\sim 1 \cdot 10^4$ до $\sim 1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ в области $C_{In} \approx (2 \div 3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1, а).

Оценка концентрации основных мелких примесей методом масс-спектрального анализа в нелегированных и легированных индием кристаллах GaAs не позволяет также связать увеличение интегральной интенсивности краевой ФЛ с изменением концентраций кремния, серы или углерода. Таким образом, увеличение средней интегральной интенсивности ФЛ при легировании арсенида галлия индием скорее всего может быть обусловлено уменьшением скорости рекомбинации на собственных точечных дефектах решетки и их комплексах с фоновыми примесями, образующих центры безызлучательной рекомбинации. Этот вывод коррелирует с изложенными выше результатами прецизионных измерений плотности и периода решетки, свидетельствующими об изменении типа преобладающих собственных дефектов решетки при легировании арсенида галлия индием. Об изменении ансамбля собственных дефектов и примесей в кристалле при легировании индием свидетельствует также закономерное возрастание отношения интенсивностей акцепторной и донорной линий ФЛ. Кроме того, следует отметить, что ранее с помощью методов емкостной спектроскопии и фотолюминесценции в монокристаллах и эпитаксиальных слоях арсенида галлия при легировании индием наблюдалось уменьшение концентраций ряда глубоких центров рекомбинации [3, 13-15].

Таким образом, можно заключить, что легирование монокристаллов арсенида галлия индием приводит к уменьшению плотности дислокаций, увеличению и стабилизации интенсивности краевого рекомбинационного излучения и изменению интенсивностей фотолуминесценции с участием мелких доноров и акцепторов. Эти явления, в свою очередь, связаны с изменением ансамбля собственных точечных дефектов в кристалле, выражающемся, в частности, в изменении типа преобладающих дефектов решетки с вакансионного на междоузельный.

Список литературы

- [1] Milvidsky M. G., Osvensky V. B., Shifrin S. S. // *J. Cryst. Growth*. 1981. V. 52. P. 396–403.
- [2] Kohda H., Yamada K., Nakanishi H., Kobayashi T., Osaka J., Hoshikawa K. // *J. Cryst. Growth*. 1985. V. 71. P. 813–816.
- [3] Holmes D. C., Kuwamoto H., Sandberg C. J., Johnston S. J. // *J. Cryst. Growth*. 1988. V. 91. P. 557–575.
- [4] Анастасьева Н. А., Бублик В. Т., Григорьев Ю. А., Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Лошинский А. М. // *Кристаллография*. 1982. Т. 27. В. 6. С. 1140–1142.
- [5] Osaka J., Nyuga T., Watanabe K. // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 47. N 12. P. 1307–1309.
- [6] Yu P. W., Walters D. C., Mitchel W. C. // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. N 11. P. 3864–3867.
- [7] Kirillov D., Vichr M., Powell R. A. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 50. N 5. P. 262–264.
- [8] 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.
- [9] Анастасьева Н. А., Бублик В. Т., Освенский В. Б., Мильвидский М. Г., Столяров О. Г., Холодный Л. П. // *Кристаллография*. 1978. Т. 23. В. 2. С. 314–319.
- [10] Морозов А. Н., Бублик В. Т. // *ЖАХ*. 1987. Т. 42. В. 4. С. 617–625.
- [11] Берг А., Дин П. Светодиоды. М., 1979. 688 с.
- [12] Roedel R. J., Von Neida A. R., Caruso R., Dawson L. R. // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V. 126. N 4. P. 637–641.
- [13] Бирюлин Ю. Ф., Ганна Н. В., Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // *ФТП*. 1983. Т. 17. В. 1. С. 108–114.
- [14] Kalukhov V. A., Chikichev S. I. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1985. V. 88. P. 59–61.
- [15] Katsumata T., Okada H., Kimura T., Fukuda T. // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. N 9. P. 3105–3110.

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

Получена 20.02.1989
Принята к печати 9.03.1989