

Влияние изовалентного легирования индием на избыток мышьяка в арсениде галлия, выращиваемом методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре

© В.В. Чалдышев, А.Е. Куницын, В.В. Преображенский*, М.А. Путьто*,
Б.Р. Семягин*, В.В. Третьяков, Н.Н. Фалеев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 21 января 1998 г. Принята к печати 23 января 1998 г.)

С использованием методов рентгеноспектрального микроанализа, оптического пропускания в ближнем инфракрасном диапазоне и рентгеновской дифракции показано, что изовалентное легирование индием арсенида галлия в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре приводит к увеличению концентрации избыточного мышьяка, захватываемого в растущий слой.

Основной особенностью слоев арсенида галлия, выращиваемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой (до 250°C) температуре (*LT-GaAs*), является большой избыток мышьяка, захватываемый в кристалл в процессе эпитаксиального роста [1–3]. В процессе последующей термообработки избыточный мышьяк образует кластеры размером от единиц до десятков нанометров [4]. Полученный таким образом материал имеет высокое удельное сопротивление (до 10^8 Ом·см) и чрезвычайно малое время жизни носителей заряда (менее 1 пс) [5]. Эти уникальные свойства *LT-GaAs* уже используются в ряде полупроводниковых приборов, создаваемых на основе арсенида галлия. Известны успешные примеры использования этого материала в качестве буферного слоя при создании полевых транзисторов и активного слоя в сверхбыстродействующих фотоприемниках. Поскольку свойства *LT-GaAs* во многом определяются количеством избыточного мышьяка, захватываемого в материал в процессе роста, управление его концентрацией имеет большое значение. Известно, что уменьшение температуры роста эпитаксиального слоя или увеличение соотношения потоков As/Ga приводят к повышению концентрации избыточного мышьяка в *LT-GaAs* [3,6]. Однако использование любого из этих методов приводит к значительному ухудшению кристаллического совершенства эпитаксиальной пленки: образованию рельефа поверхности, возникновению двойников, дефектов упаковки, дислокаций и других протяженных дефектов. В связи с этим представляется интересной разработка альтернативных подходов и возможностей увеличения концентрации избыточного мышьяка в *LT-GaAs*.

В данной работе показано, что концентрацию избыточного мышьяка в *LT-GaAs* можно повысить путем изовалентного легирования индием. При этом легированные индием эпитаксиальные слои характеризуются более высоким кристаллическим совершенством по сравнению с нелегированными слоями *LT-GaAs*. Также рассмотрено влияние легирования на концентрацию избыточного мышьяка легирования низкотемпературного арсенида галлия мелкими донорами Si и мелкими акцепторами Be.

Слои *LT-GaAs* выращивались в установке молекулярно-лучевой эпитаксии "Катунь" на подложках полуизлучающего арсенида галлия диаметром 40 мм и ориентацией (100). Процедура предэпитаксиальной подготовки подложек описана в [3]. На подложке выращивался буферный слой GaAs толщиной 85 нм при температуре 580°C. Затем температура подложки понижалась до 200°C и выращивался слой *LT-GaAs* со скоростью 1 мкм/ч при давлении мышьяка $7 \cdot 10^{-4}$ Па. Выращивались как нелегированные слои, так и слои, легированные изовалентной примесью In, мелкой донорной примесью Si и мелкой акцепторной примесью Be. Концентрация электрически активных примесей составляла $7 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Концентрация индия контролировалась методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и составляла 0,2 и 0,04 ат%. Отжиг образцов производился в установке молекулярно-лучевой эпитаксии при 500, 600, 700 или 810°C в течение 15 мин под давлением мышьяка.

Для прямой оценки концентрации избыточного мышьяка использовалась методика РСМА. Рентгенодифракционные исследования проводились на двухкристальном дифрактометре. В качестве монохроматора-коллиматора использовался асимметричный кристалл Ge, обеспечивающий для отражения (004) $\text{CuK}\alpha_1$ расходимость первичного пучка 1,0÷1,2 угл.с. Концентрация антиструктурных дефектов As_{Ga} определялась измерением оптического поглощения в ближней инфракрасной области при температуре 300 К с использованием калибровки Мартина [7].

Измерения методом РСМА показали, что концентрация избыточного мышьяка в слоях составляет порядка 0,2–0,4 ат% и увеличивается при легировании индием. Однако недостаточная точность данного метода измерений (концентрация избыточного мышьяка близка к пределу обнаружения) не позволила сделать количественные оценки с достаточной точностью. Для более точных количественных измерений концентрации избыточного мышьяка и влияния на нее изовалентного легирования индием были предприняты высокоразрешающие

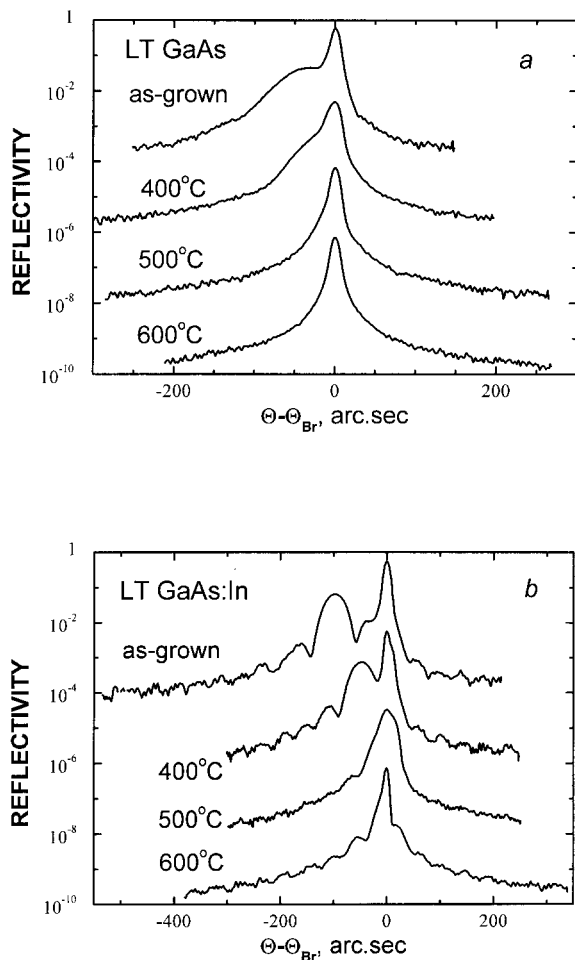


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные кривые для неотожженных и отожженных при различных температурах нелегированных (а) и легированных индием (b) образцов *LT-GaAs*, выращенных при 200°C. Концентрация индия в легированных образцах составляет 0.04 ат%.

рентгенодифракционные исследования и исследования оптического поглощения в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне.

На рис. 1 приведены рентгеновские дифракционные кривые для неотожженных и отожженных при различных температурах образцов *LT-GaAs*, легированных только кремнием (а) и кремнием совместно с индием (b). Два сильных пика, наблюдаемых в неотожженных образцах, соответствуют дифракционному отражению от подложки GaAs и эпитаксиального слоя *LT-GaAs*. Как видно из рисунка, легирование *LT-GaAs*(Si) индием приводит к значительному увеличению углового расстояния между максимумами пиков. Известно, что захват избыточного мышьяка в эпитаксиальный слой приводит к увеличению параметра решетки GaAs [3]. Кроме того, на параметр решетки оказывает влияние и легирование индием за счет разницы в размерах атомов галлия и индия. Однако, учитывая, что рассогласование кристаллических решеток GaAs и InAs составляет лишь 7%, а содержание

индия в образцах, рентгенодифракционные спектры которых приведены на рис. 1, составляло 0.04 ат%, установлено, что эффект замещения атомов галлия атомами индия может вызвать лишь десятую часть наблюдаемого эффекта. Следовательно, мы можем сделать вывод о том, что увеличение параметра решетки *LT-GaAs* вызвано в основном увеличением захвата мышьяка в эпитаксиальной слой в процессе роста.

В отличие от образцов, легированных только кремнием, для образцов, дополнительно легированных индием, кроме основных пиков наблюдается интерференционная картина, свидетельствующая о лучшем качестве поверхности и границы между подложкой и эпитаксиальной пленкой *LT-GaAs*. О лучшем кристаллическом совершенстве слоев *LT-GaAs*(In) говорит и меньшая полуширина основных пиков кривых качания.

Величину рассогласования параметров решетки эпитаксиального слоя *LT-GaAs* и подложки GaAs, связанную с замещением In_{Ga}, можно определить путем анализа данных рентгенодифракционных исследований отожженных образцов *LT-GaAs*. Известно, что в процессе отжига избыточный мышьяк образует преципитаты [4], и после термообработки при температурах более 500°C деформация кристаллической решетки, обусловленная избытком мышьяка, практически полностью исчезает (см. рис. 1). На рис. 2 показана зависимость рассогласования параметров решетки эпитаксиального слоя *LT-GaAs*, легированного In (содержание индия — 0.2 ат%), In + Be и In + Si, и параметров решетки подложки GaAs от температуры отжига материала. Видно, что, в противоположность легированию индием, легирование слоев мелкими донорами Si или мелкими акцепторами Be приводит к уменьшению рассогласования параметров решетки в неотожженных образцах, определяемого избыточным мышьяком. Подобный результат ранее наблю-

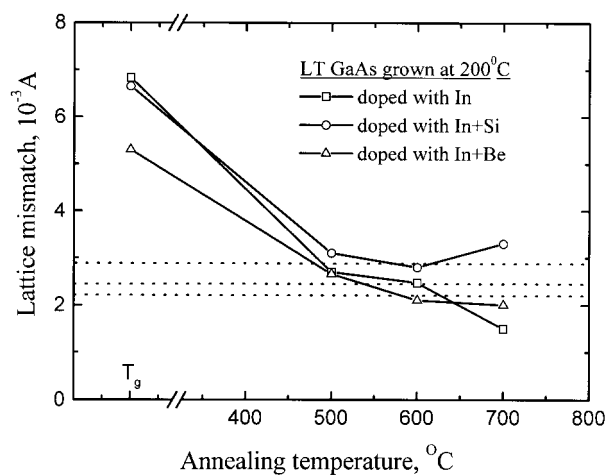


Рис. 2. Рассогласование параметров решеток эпитаксиального слоя *LT-GaAs*, легированного индием (0.2 ат%), а также In + Be и In + Si и параметра решетки подложки GaAs в зависимости от температуры отжига. Горизонтальные линии показывают вклад легирования индием в увеличение параметра решетки материалов.

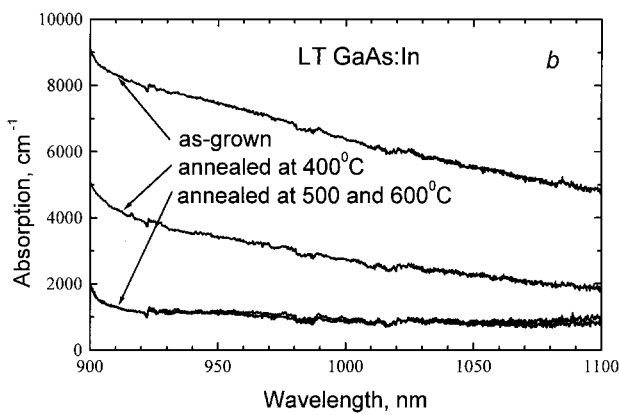
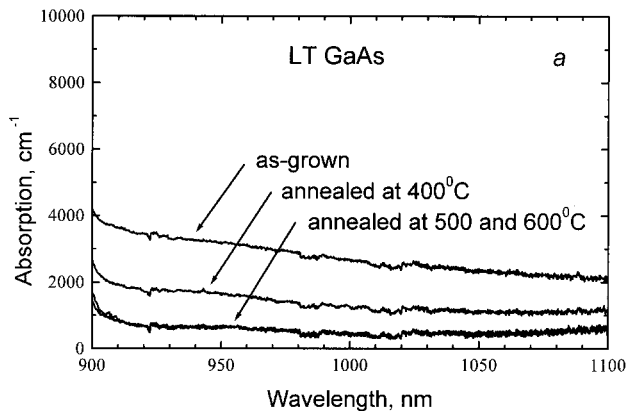


Рис. 3. Спектры оптического поглощения неотожженного и отожженного при различных температурах нелегированного (а) и легированного индием (b) *LT-GaAs*, выращенного при 200°C.

дался в работе [8]. Разница в параметрах решетки слоев, отожженных при температуре более 500°C, почти полностью определяется содержанием легирующих примесей в эпитаксиальном слое.

Спектры оптического поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне неотожженных и отожженных при различных температурах нелегированных образцов и образцов, легированных индием, приведены на рис. 3, а, б. Видно, что легирование индием приводит к существенному (более чем в 2 раза в неотожженных образцах) увеличению характеристического поглощения, связанного с антиструктурными дефектами As_{Ga} [9]. В противоположность этому, образцы, легированные донорной примесью Si или акцепторной примесью Be, в данном диапазоне имеют меньшее оптическое поглощение по сравнению с нелегированными образцами (на рис. 4 показаны спектры неотожженных образцов). На основе данных оптического поглощения на длине волны 1 мкм с помощью калибровки, приведенной в [7], для всех образцов была определена концентрация антиструктурных дефектов As_{Ga} (см. таблицу). Из приведенных данных видно, что в нелегированном *LT-GaAs*, выращенном при 200°C, концентрация As_{Ga} составляет

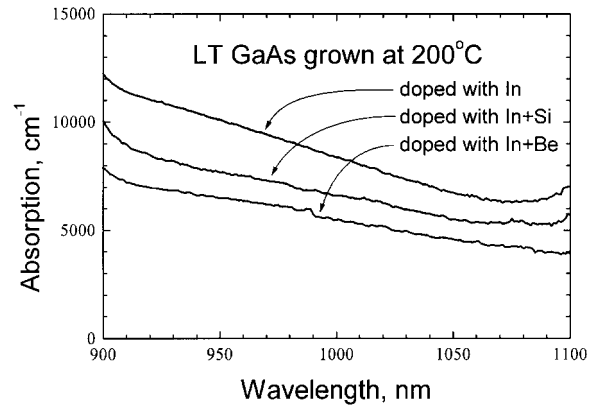


Рис. 4. Спектры оптического поглощения неотожженных образцов *LT-GaAs*, выращенных при 200°C и легированных In, In + Si и In + Be.

$5.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Легирование индием позволяет увеличить концентрацию избыточного мышьяка, захватываемого в эпитаксиальный слой, на ~ 15% по сравнению с нелегированным материалом. В случае легирования *LT-GaAs* донорами Si или акцепторами Be концентрация избыточного мышьяка в слое уменьшается на 10 и 25% соответственно. Сравнивая параметры материала, легированного индием и выращенного при температуре 200°C, с нелегированным *LT-GaAs*, полученным при 150°C, можно заключить, что изовалентное легирование In в концентрации 0.2 ат% эквивалентно понижению температуры роста на 20°C при улучшении кристаллического совершенства материала.

По мере повышения температуры отжига оптическое поглощение материала уменьшается до значений, характерных для стехиометрического арсенида галлия. Хорошо известно, что этот эффект связан с уменьшением концентрации As_{Ga} за счет преципитации избыточного мышьяка [4]. Проведенные исследования просвечивающей электронной микроскопии показали, что в легированных индием образцах концентрация кластеров была выше, а их размеры больше, чем в образцах, не легированных In, что также подтверждает увеличение захвата мышьяка в эпитаксиальный слой при легировании индием.

Таким образом, независимые исследования показали, что изовалентное легирование индием приводит к увеличению концентрации избыточного мышьяка в *LT-GaAs*. Возможное объяснение этого эффекта состоит в следующем. Известно, что расстояние между ближайшими

$T_g, ^\circ\text{C}$	Легирование	Коэффициент оптического поглощения на длине волны 1 мкм, см^{-1}	Концентрация As_{Ga} , 10^{19} см^{-3}
150	Нет	10400	8.0
200	Нет	7300	5.7
200	In	8400	6.5
200	In, Si	6600	5.1
200	In, Be	5500	4.3

атомами в объемном мышьяке превышает расстояние между атомами галлия и мышьяка в арсениде галлия на $\sim 2.4\%$, а длина связи $\text{As}_{\text{Ga}}-\text{As}$ в GaAs, как показывают расчеты [10,11], превосходит длину связи Ga-As на величину порядка 8% (подобный результат был получен также в работе [9] для $LT\text{-GaAs}$ в предположении, что увеличение параметра решетки материала вызвано присутствием антиструктурных дефектов As_{Ga}). Изовалентная примесь In также увеличивает длину связи $\text{In}_{\text{Ga}}-\text{As}$ по сравнению с Ga-As. Таким образом, легирование индием может обеспечивать меньшее значение энергии образования дефектов As_{Ga} в процессе роста $LT\text{-GaAs}$. Поскольку используемые концентрации In сопоставимы с концентрацией антиструктурных дефектов As_{Ga} , эффект воздействия может быть достаточно сильным. В противоположность этому, кулоновское взаимодействие, которое существует между антиструктурными дефектами As_{Ga} и мелкими донорами Si или мелкими акцепторами Be, может увеличивать энергию образования As_{Ga} в процессе роста эпитаксиального слоя, таким образом препятствуя захвату мышьяка в $LT\text{-GaAs}$.

Таким образом, показано, что изовалентное легирование индием приводит к увеличению концентрации избыточного мышьяка, захватываемого в арсенид галлия, выращаемый молекулярно-лучевой эпитаксией при низкой температуре, в то время как легирование донорами Si или акцепторами Be оказывает противоположное воздействие и уменьшает содержание избыточного мышьяка в $LT\text{-GaAs}$. Этот эффект, по-видимому, связан с различными механизмами взаимодействия этих примесей с антиструктурными дефектами As_{Ga} . В отличие от традиционных методов управления концентрацией избыточного мышьяка в $LT\text{-GaAs}$, связанных с изменением температуры роста или соотношения потоков As/Ga, использование изовалентного легирования индием для увеличения концентрации избыточного мышьяка представляется весьма перспективным, поскольку позволяет избежать ухудшения кристаллического совершенства эпитаксиального слоя и улучшает качество границы раздела между подложкой и слоем $LT\text{-GaAs}$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки России (программа "Фуллерены и атомные кластеры" и "Физика твердотельных наноструктур") и Российского фонда фундаментальных исследований.

Авторы благодарны Н.А. Берту за проведение электронно-микроскопических исследований.

Список литературы

- [1] F.W. Smith, A.R. Calawa, C.L. Chen, M.J. Manfra, L.J. Mahoney. *Electron. Dev. Lett.*, **9**, 77 (1988).
- [2] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B.Y. Tsaur, A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1831 (1989).
- [3] Н.А. Берт, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голошапов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня. *ФТТ*, **35**, 2609 (1993).
- [4] M.R. Melloch, N. Otsuka, J.M. Woodall, A.C. Warren, J.L. Freeouf. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1531 (1990).
- [5] S. Gupta, M.Y. Frankel, J.A. Valdmanis, J.F. Wittaker, G.A. Mouron, F.W. Smith, A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3276 (1991).
- [6] Z. Liliental-Weber, W. Swider, K.M. Yu, J. Kortright, F.W. Smith, A.R. Calawa. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2153 (1991).
- [7] G.M. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 747 (1981).
- [8] R.E. Prichard, S.A. McQuaid, L. Hart, R.C. Newman, J. Makinen, H.J. von Bardeleben, M. Missous. *J. Appl. Phys.*, **78**, 2411 (1995).
- [9] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 279 (1995).
- [10] J. Dobrowski, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2183 (1988).
- [11] J.D. Chadi, K.J. Chang. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2187 (1988).

Редактор В.В. Чалдышев

Influence of isovalent indium impurity doping on arsenic excess in gallium arsenide grown by molecular beam epitaxy at low temperature

V.V. Chaldyshev, A.E. Kunitsyn, V.V. Preobrazhenskii*, M.A. Putyato*, B.R. Semyagin*, V.V. Tret'yakov, N.N. Faleev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Semiconductor Physics,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Using electron probe microanalysis, near infrared optical absorption, and high-resolution X-ray diffraction, we show that isovalent indium impurity doping of gallium arsenide grown by molecular beam epitaxy at low temperature leads to an increase of excess arsenic concentration in the layer.