

# Новый центр рекомбинации в сильно легированном цинком арсениде галлия, полученном методом жидкофазной эпитаксии

© К.С. Журавлев, Т.С. Шамирзаев, Н.А. Якушева, И.П. Петренко

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

(Получена 12 января 1988 г. Принята к печати 17 марта 1998 г.)

Исследованы фотолюминесцентные свойства слоев  $p$ -GaAs:Zn ориентации (100), выращенных методом жидкофазной эпитаксии из галлиевого и висмутевого расплавов при разных температурах. Установлено, что в исследованных слоях образуется новый центр излучательной рекомбинации. Концентрация центров возрастает с повышением уровня легирования пропорционально концентрации дырок в степени  $5.35 \pm 0.1$ , причем показатель степени не зависит от металла-растворителя и температуры эпитаксии. Экспериментальные результаты объяснены в предположении, что центр является электронейтральным комплексом, в состав которого входят галлий на месте мышьяка и две вакансии мышьяка.

## Введение

Эпитаксиальные слои арсенида галлия, сильно легированные цинком, широко используются для изготовления фотокатодов с отрицательным электронным средством и в базовых слоях гетеробиполярных транзисторов (ГБТ) [1,2].

Для улучшения основных характеристик ГБТ — предельной частоты единичного усиления  $f_T$  и максимальной частоты генерации  $f_{max}$ , необходимо увеличивать проводимость базового слоя, что достигается повышением уровня легирования последнего. Известно однако, что в  $p$ -GaAs повышение уровня легирования может приводить к образованию дефектов [3], которые, являясь центрами рекомбинации, уменьшают время жизни неравновесных носителей заряда, вследствие чего снижается коэффициент передачи ГБТ, а также значения  $f_T$  и  $f_{max}$  [1].

В данной работе с целью выявления рекомбинационных центров, образующихся в GaAs при сильном легировании цинком, исследовалась фотолюминесценция (ФЛ) слоев GaAs:Zn, полученных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из расплавов галлия и висмута.

## Методика эксперимента

Слои выращивались на подложках полуизолирующего GaAs ориентации (100) в двух температурных интервалах от 708 до 650°C и от 800 до 750°C.<sup>1</sup> Толщина слоев составляла 10–15 мкм. Концентрация дырок ( $p$ ) при комнатной температуре, измеренная методом Ван-дер-Пау (холл-фактор принимался равным единице), изменялась в пределах от  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в слоях, выращенных из расплава галлия, и от  $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в слоях, выращенных из расплава висмута. Подробности методики роста и электрические свойства исследуемых слоев приведены в работе [4]. Зависимость концентрации атомов цинка в исследуемых слоях

<sup>1</sup> В дальнейшем будет указываться только температура начала эпитаксии ( $T_G$ ).

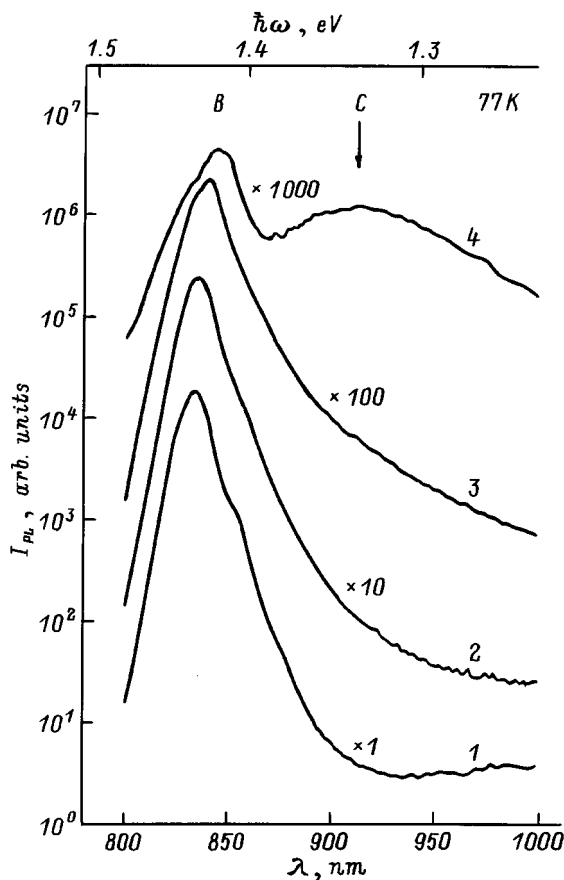
от уровня легирования определялась методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на установке LAS-3000 фирмы "Riber", снабженной квадрупольным масс-спектрометром с разрешением  $M/\Delta M = 2.1M$ . Для травления образца использовались ионы  $O_2^+$  с энергией 10 кэВ. Концентрация атомов цинка определялась по отношению интенсивностей потоков вторичных ионов  $^{64}\text{Zn}^+ / ^{75}\text{As}^+$ . Результаты измерений усреднялись по слою размером  $\sim 0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$  и толщиной  $\sim 1000 \text{ \AA}$ .

Стационарная фотолюминесценция измерялась в диапазоне длин волн 0.78–1.0 мкм на установке, собранной на основе двойного монохроматора СДЛ-1 с решетками 600 штр/мм. ФЛ регистрировалась ФЭУ с фотокатодом S1, работающим в режиме счета фотонов. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение  $\text{Ag}^+$ -лазера с длиной волны 5145 Å, плотность мощности возбуждения равнялась 30 Вт/см<sup>2</sup>.

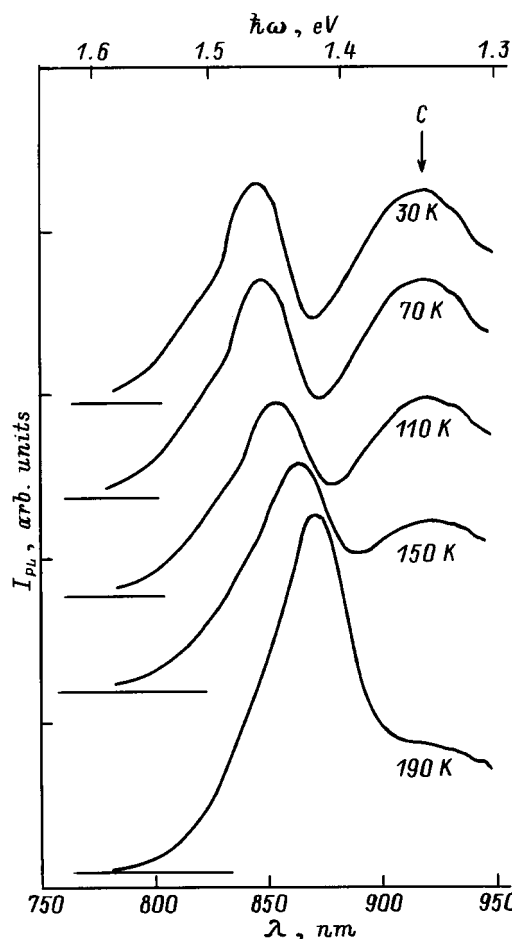
## Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены измеренные при 77 К спектры ФЛ слоев GaAs:Zn с различной концентрацией дырок, выращенных при  $T_G = 800^\circ\text{C}$  из расплава галлия. Во всех спектрах доминирует линия зона-акцепторной рекомбинации ( $B$ ). На длинноволновом крыле линии  $B$  наблюдается плечо, которое при повышении уровня легирования проявляется все более отчетливо и в слое с  $p = 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  переходит в линию гауссовой формы с энергией в максимуме 1.35 эВ, обозначенную на рисунке как линия  $C$ . Энергетическое положение этой линии близко к положению линии, обусловленной переходами через уровни глубокого акцептора, связанного с медью ( $e, \text{Cu}$ ) [5]. Удивительно, однако, резкое возрастание интенсивности линии  $C$  при повышении уровня легирования от  $7.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  до  $1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и отсутствие фоновых повторений, характерных для линии ( $e, \text{Cu}$ ) [5].

Для идентификации линии  $C$  были измерены спектры ФЛ слоя с концентрацией дырок  $p = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , в



**Рис. 1.** Спектры ФЛ слоев GaAs:Zn, выращенных при  $T_G = 800^\circ\text{C}$  из расплава галлия. Температура измерения 77 К. Концентрация дырок в слоях равна: 1 —  $6.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , 2 —  $2.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , 3 —  $7.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , 4 —  $1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

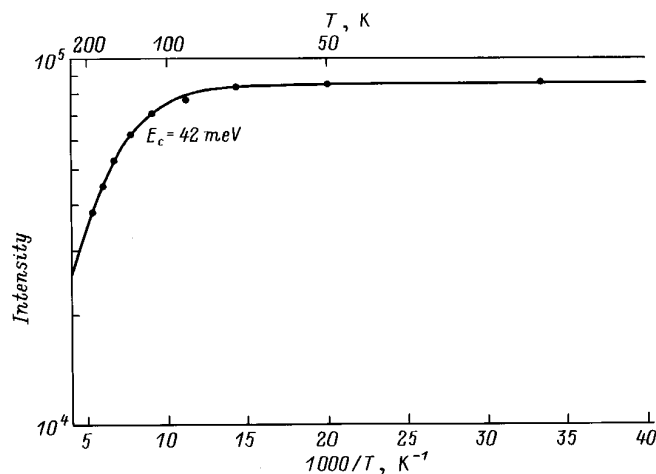


**Рис. 2.** Спектры ФЛ слоя с  $p = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , измеренные при различных температурах.

котором эта линия отчетливо выражена, при различных температурах. Спектры приведены на рис. 2. Видно, что при повышении температуры от 300 до 190 К положение максимума линии C практически не изменяется, в отличие от положения линии (e, Cu), которое в этом температурном интервале изменяется более чем на 20 мЭВ [5]. Кроме того, энергия активации гашения линии C, определенная из температурной зависимости интегральной интенсивности,<sup>2</sup> которая приведена на рис. 3, равна  $41 \pm 2 \text{ мЭВ}$ , что существенно меньше значения энергии активации гашения линии (e, Cu) равной 140 мЭВ [5].

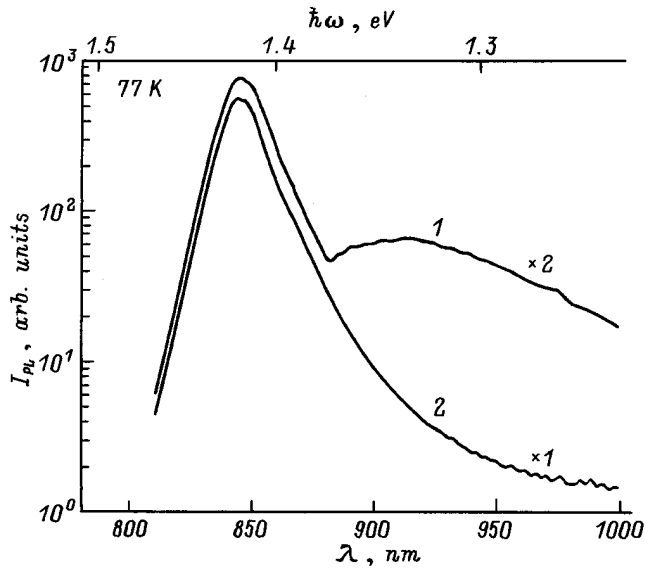
Таким образом, температурная зависимость положения линии C и значение энергии активации ее температурного гашения свидетельствуют о том, что эта линия не связана с медью, а обусловлена рекомбинацией через уровни неизвестного центра, образующегося в GaAs:Zn при высоких уровнях легирования, который мы обозначили как центр R.

<sup>2</sup> Для вычисления интегральной интенсивности линии спектры разлагались на составляющие линии, при этом линия C описывалась гауссовой кривой, а форма линии B задавалась в соответствии с расчетами, приведенными в работе [6].

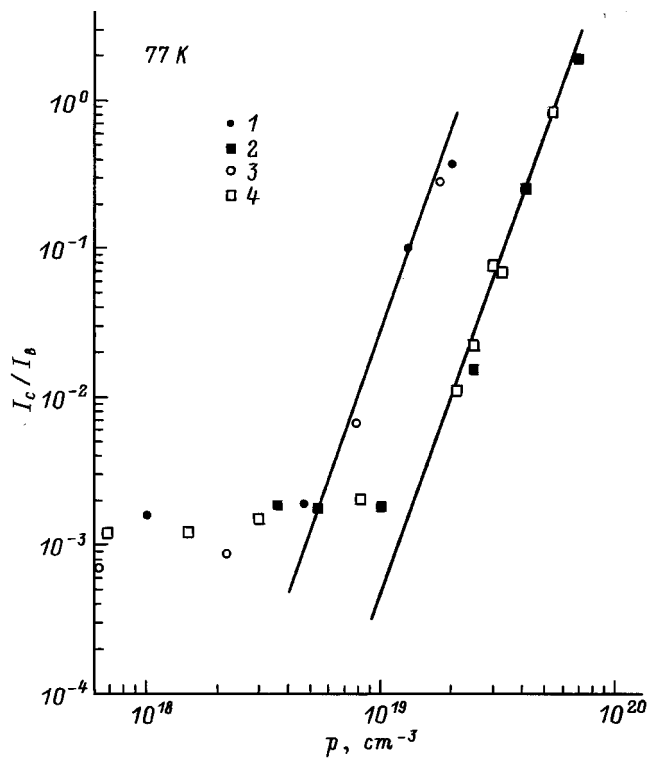


**Рис. 3.** Температурная зависимость интегральной интенсивности линии C в слое с  $p = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 4 приведены измеренные при температуре 77 К спектры ФЛ слоев с практически одинаковой концентрацией дырок, выращенных из расплава галлия



**Рис. 4.** Спектры ФЛ слоев, выращенных при  $T_G = 800^\circ\text{C}$ : 1 — из расплава галлия с  $p = 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , 2 — из расплава висмута с  $p = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .



**Рис. 5.** Зависимости относительной интегральной интенсивности полосы С от концентрации дырок для слоев, выращенных из расплавов галлия (1, 2) и висмута (3, 4) при разных температурах: 1, 3 —  $T_G = 708^\circ\text{C}$ , 2, 4 —  $T_G = 800^\circ\text{C}$ .

( $p = 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) и висмута ( $p = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) при  $T_G = 800^\circ\text{C}$ . Видно, что интенсивность линии С выше в слое, выращенном из расплава галлия. В то же

время снижение температуры эпитаксии от  $T_G = 800^\circ\text{C}$  до  $T_G = 708^\circ\text{C}$  не приводит к изменениям формы спектров ФЛ слоев с одинаковым уровнем легирования, выращенных как из расплава галлия, так и из расплава висмута.

Для определения связи между интенсивностью линии С и концентрацией центров R было вычислено отношение интегральной интенсивности линии С ( $I_C$ ) к интегральной интенсивности линии В ( $I_B$ ) при температуре 77 К,  $S = I_C/I_B$ , в слоях с различным уровнем легирования. При условии, что доля неравновесных носителей заряда, рекомбинирующих через уровни центров, пропорциональна их концентрации, величина S пропорциональна отношению концентраций центров рекомбинации [7,8]:

$$S = a(N_R/N_A). \quad (1)$$

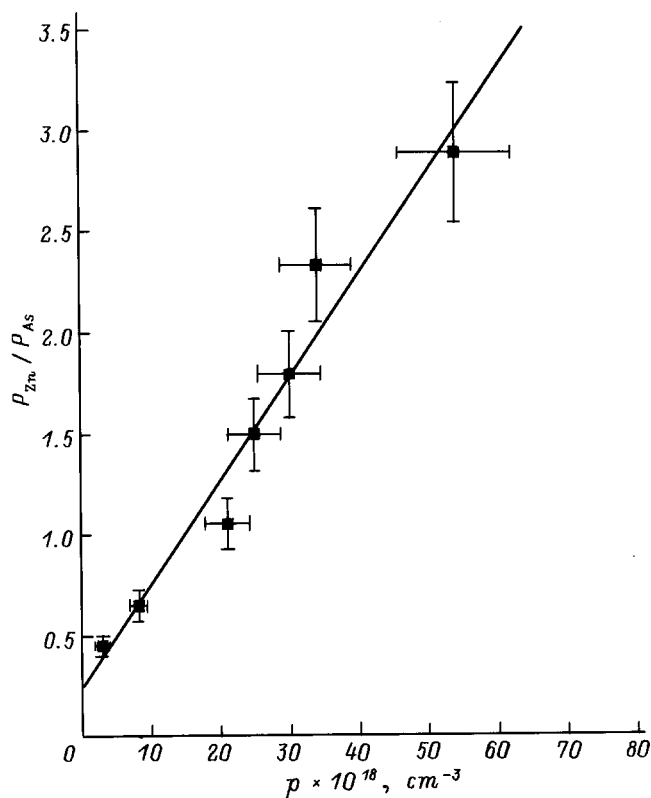
Здесь  $N_R$  и  $N_A$  концентрации центров R и мелких акцепторов,  $a$  — множитель, который не может быть определен из имеющихся данных. Предполагалось, что этот множитель не зависит от уровня легирования. Для выполнения этого условия спектры ФЛ измерялись при достаточно низкой плотности мощности возбуждения, для которой интенсивность линий ФЛ пропорциональна интенсивности возбуждения.

Зависимости величины S от концентрации дырок для слоев, выращенных из расплавов галлия и висмута при разных температурах, приведены на рис. 5. Сплошными линиями показаны аппроксимации этих зависимостей функциями вида

$$Y = b \cdot p^\gamma. \quad (2)$$

Из рисунка видно, что величина S практически не зависит от концентрации дырок при низких уровнях легирования и резко возрастает с наклоном  $\gamma = 4.45 \pm 0.1$ , не зависящим от условий роста слоев, когда концентрация дырок превышает некоторое критическое значение  $p_{cr}$ , которое равно  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для слоев, выращенных из расплава галлия, и  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для слоев, выращенных из расплава висмута.<sup>3</sup> Значение величины b также не зависит от температуры эпитаксии и равно  $1 \cdot 10^{-11} \pm 10$  и  $8 \cdot 10^{-13} \pm 10\%$  для слоев, выращенных из расплава галлия и висмута соответственно. Следовательно, замена металла-растворителя (галлия на висмут) приводит в слоях с концентрацией дырок, превышающей  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , к уменьшению  $N_R$  более чем на порядок величины.

<sup>3</sup> Немонотонный характер концентрационной зависимости величины S обусловлен, по-видимому, присутствием в спектрах ФЛ слоев линии X, сильно перекрытой с линиями С и В, интенсивность которой возрастает при повышении уровня легирования. В слоях с уровнем легирования  $p < p_{cr}$  плечо на линии В связано с линией X, а при более высоких уровнях легирования интенсивность линии С резко возрастает и она начинает доминировать в этой области спектра. Линией X может быть, например, линия с энергией в максимуме 1.37 эВ, связанная с комплексом  $\text{Zn}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{As}}$  [9].



**Рис. 6.** Отношения потоков ионов цинка и мышьяка в слоях с различным уровнем легирования, выращенных из расплава висмута при  $T_G = 800^\circ\text{C}$ .

Используя (1) и (2), можно получить функциональную зависимость концентрации центров  $R$  от уровня легирования в слоях с  $p > p_{cr}$ :

$$N_R = (N_A \cdot S)/a \approx (b/a)N_A \cdot p^\gamma. \quad (3)$$

На рис. 6 приведены полученные методом ВИМС значения отношения потоков ионизированных атомов цинка и мышьяка, которые пропорциональны концентрации атомов цинка ( $N_{Zn}$ ) [10], в слоях с различными уровнями легирования, выращенных из расплава висмута при  $T_G = 800^\circ\text{C}$ . Видно, что в пределах точности определения  $N_{Zn}$  концентрация дырок линейно возрастает при увеличении концентрации атомов цинка, следовательно, можно считать, что

$$p \sim N_{Zn} \sim N_A,$$

и записать (3) в виде

$$N_R \sim (b/a)p^{\gamma+1} \sim (b/a)(N_{Zn})^{\gamma+1}. \quad (5)$$

Принимая во внимание значение  $\gamma = 4.35$ , получаем, что в слоях с  $p > p_{cr}$ , выращенных из расплава как галлия, так и висмута, концентрация центров  $R$  при использованных в работе температурах роста возрастает пропорционально концентрации дырок в степени 5.35.

## Обсуждение результатов

Степенная зависимость концентрации центра  $R$  от уровня легирования свидетельствует о том, что центр имеет сложный состав и, по-видимому, является комплексом, состоящим из собственных точечных дефектов (ТД), концентрация которых, как известно, увеличивается с уровнем легирования [11]. В состав подобных комплексов могут входить также и атомы легирующей примеси [12], однако в исследуемых слоях концентрация дырок линейно зависит от концентрации атомов цинка во всем изученном диапазоне легирования и этот факт свидетельствует о том, что атомы примеси образуют простые акцепторы замещения и не входят в состав комплекса, ответственного за центр  $R$ .

Для определения возможного состава центра  $R$  были проанализированы данные по изменению концентрации центров  $R$  в зависимости от температуры роста, уровня легирования, металла-растворителя и данные электрических измерений в исследуемых слоях GaAs:Zn, приведенные в работе [4].

1) Концентрация центров  $R$  не зависит от температуры роста. Это значит, что концентрация этих центров не пропорциональна равновесным концентрациям ТД при температурах роста, что возможно, если центры образуются не в процессе эпитаксии, а при охлаждении слоев [11].

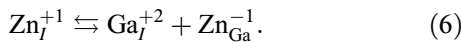
2) Концентрация центров  $R$  меньше в слоях, выращенных из расплава висмута. Это позволяет предполагать, что в его состав входят точечные дефекты, концентрация которых уменьшается при замене галлиевого расплава висмутовым. Таким дефектами могут быть вакансии мышьяка ( $V_{As}$ ) [13], межузельный галлий ( $Ga_I$ ) и антиструктурный дефект — галлий на месте мышьяка ( $Ga_{As}$ ).

3) Степень компенсации исследованных слоев GaAs:Zn с уровнем легирования, лежащим в пределах от  $5 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ , не зависит от того, из какого расплава, галлиевого или висмутового, был выращен образец [4]. В то же время концентрация центров  $R$  в слоях с уровнем легирования, превышающим  $1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ , существенным образом зависит от использованного при росте слоя металла-растворителя. Этот факт позволяет предположить, что центр  $R$  — нейтральное образование, т.е. в его состав должны входить как ТД, являющиеся донорами, так и ТД, являющиеся акцепторами. Это крайне удивительно, поскольку принято считать, что при повышении уровня легирования в слоях  $p$ -типа проводимости повышается концентрация ТД доноров и понижается концентрация ТД акцепторов [11].

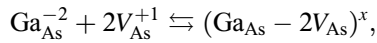
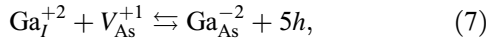
Следующая схема образования электронейтрального комплекса позволяет объяснить все выше приведенные экспериментальные данные.

В процессе эпитаксии цинк встраивается в GaAs в двух формах: как акцептор замещения  $Zn_{Ga}^{-1}$  и как межузельный донор  $Zn_I^{+1}$  [14]. При охлаждении слоев атомы цинка, находящиеся в межузлиях, встраиваются на

место атомов Ga, выдавливая последние в междоузлия,<sup>4</sup> по хорошо известной из теории диффузии Zn в GaAs реакции [15,16]:



Образовавшимся в результате этой реакции межузельным атомам галлия  $\text{Ga}_{\text{I}}^{+2}$  энергетически выгодно<sup>5</sup> взаимодействовать с вакансией мышьяка  $V_{\text{As}}^{+1}$  с образованием антиструктурного дефекта  $\text{Ga}_{\text{As}}^{-2}$ , который в свою очередь, взаимодействуя с двумя вакансиями мышьяка, образует нейтральный комплекс  $(\text{Ga}_{\text{As}} - 2V_{\text{As}})^x$ :



где  $h$  обозначает дырку. Образование нейтрального комплекса из точечных дефектов, несущих заряды противоположного знака, выгодно с позиций термодинамики, поскольку энтальпия формирования комплекса меньше, чем сумма энтальпий формирования отдельных заряженных дефектов [11].

В соответствии с законом действующих масс из реакций (6)–(8) с учетом того, что  $\text{Ga}_{\text{As}}^x \rightleftharpoons \text{Ga}_{\text{As}}^{-2} + 2 \cdot h$ , а  $p$  пропорционально концентрации мелких ионизированных акцепторов  $\text{Zn}_{\text{Ga}}$ , можно получить выражение, связывающее концентрацию комплексов с концентрацией дырок:

$$N_R \sim [(N_{\text{Ga}}^x)^3 / (N_{\text{Zn}}^2)^2] p^6, \quad (9)$$

где  $N_{\text{Ga}}^x$  — концентрация нейтральных антиструктурных дефектов  $\text{Ga}_{\text{As}}^x$ , которая зависит только от температуры [17], а  $N_{\text{Zn}}^+$ . Из (9) видно, что концентрация комплексов пропорциональна шестой степени концентрации дырок, что хорошо согласуется со значением показателя степени ( $\gamma + 1 = 5.35$ ) в выражении (5), связывающем концентрацию центров  $R$  с концентрацией дырок. Разница между значениями показателя степени у концентрации дырок в выражении (9) и значением  $\gamma + 1$  в выражении (5) обусловлена возрастанием концентрации межузельных доноров  $\text{Zn}_{\text{I}}^{+1}$  при повышении уровня легирования.

<sup>4</sup> Межузельные атомы галлия могут также образовываться в процессе роста. Однако этот дефект имеет большую энтальпию формирования:  $\approx 6$  эВ [17], поэтому концентрация межузельных атомов галлия, образовавшихся в процессе роста, много меньше концентрации межузельных атомов цинка.

<sup>5</sup> При рассмотрении реакций с участием ТД предполагалось, что при оценках изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) в результате реакции можно пренебречь изменением энтропии и считать, что  $\Delta \approx \Delta H$ , где  $\Delta H$  — изменение энтальпии [17]. Данные по энтальпиям формирования собственных точечных дефектов взяты из работы [17]. Разница суммы энтальпий формирования  $\text{Ga}_{\text{I}}^{+2} + V_{\text{As}}^{+1}$  ( $\approx 6.9$  эВ) и энтальпии формирования  $\text{Ga}_{\text{As}}^{-2}$  ( $\approx 3.4$  эВ) дает выигрыш в энергии  $\approx 3.5$  эВ.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе установлено, что в GaAs:Zn, полученном методом ЖФЭ, образуется центр излучательной рекомбинации, проявляющейся в спектрах ФЛ слоев с уровнем легирования  $p > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $p > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для слоев, выращенных из расплавов галлия и висмута соответственно. С повышением уровня легирования концентрация центров возрастает пропорционально концентрации дырок в степени  $5.35 \pm 0.1$ , причем показатель степени в пределах  $T_G = 800 \div 708^\circ\text{C}$  не зависит от температуры эпитаксии. Замена галлиевого расплава висмутовым приводит к уменьшению концентрации центров более чем на порядок величины. Экспериментальные результаты объяснены в предположении, что центр является электронейтральным комплексом, в состав которого входят антиструктурный дефект галлий на месте мышьяка и две вакансии мышьяка.

Авторы благодарны С.И. Чикичеву за полезные дискуссии и В.Г. Погадаеву за помощь в выращивании эпитаксиальных слоев.

## Список литературы

- [1] G. Packeiser, H. Tews, P. Zwicknagl. *J. Cryst. Growth*, **107**, 883 (1991).
- [2] Ю.Б. Болховитянов, Б.В. Морозов, А.Г. Паулищ, А.С. Суранов, А.С. Терехов, Е.Х. Хайри, С.В. Шевелев. *Письма ЖТФ*, **16**, вып. 7, 25(1990).
- [3] E.W. Williams, H.B. Bebb. *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R.K. Willardson (Academic Press, N.Y., 1972) v. 8, p. 336.
- [4] В.Г. Погадаев, Н.А. Якушева. *Электрон. техн., сер. 6, Материалы*, вып. 5, 48 (1990).
- [5] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich. *Phys. St. Sol. (a)*, **29**, 339 (1975).
- [6] А.П. Леванюк, В.В. Осипов. *УФН*, **33**, 427 (1981).
- [7] П.Л. Кукк. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **16**, 1509 (1980).
- [8] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich, V.E. Radionov, V.I. Vovnenko. *Phys. St. Sol. (a)*, **49**, 593 (1978).
- [9] C.J. Hwang. *Phys. Rev.*, **180**, 827 (1969).
- [10] M.G. Dowsett, E.A. Clark. In: *Practical Surface Analysis*, v. 2. *Ion and Neutral Spectroscopy*, ed. by D. Briggs and M.P. Seah (John Wiley&Sons Ltd., 1992).
- [11] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., 1969).
- [12] К.С. Журавлев, С.Ч. Чикичев, Р. Шгаске, Н.А. Якушева. *ФТП*, **24**, 1645 (1990).
- [13] Р.Х. Акчурин, И.О. Донская, С.И. Дулин, В.Б. Уфимцев. *Кристаллография*, **33**, 464 (1988).
- [14] T. Kitano, H. Watanabe, J. Matsul. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2201 (1989).
- [15] T.Y. Tan, S. Yu, U. Gösele. *J. Appl. Phys.*, **70**, 4823 (1991).
- [16] G. Bösker, N.A. Stolwijk, H.-G. Hettwer, A. Rucki, W. Jäger, U. Södervall. *Phys. Rev. B*, **52**, 11 927 (1995).
- [17] J.F. Wager. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3022 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

## **A new recombination center found in a heavily doped GaAs : Zn grown by liquid phase epitaxy.**

K.S. Zhuravlev, T.S. Shamirzaev, N.A. Yakusheva,  
I.P. Petrenko

Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** The photoluminescence properties of *p*-GaAs:Zn (100) layers grown by liquid phase epitaxy from gallium and bismuth solutions at various temperatures have been studied. It is shown that a novel center of radiative recombination is formed in these layers. The concentration of centers increases with the doping level being directly proportional to the concentration of free holes to the power  $5.35 \pm 0.1$ . The power index is independent both of the growth solution used (gallium or bismuth) and the growth temperature. It was found that the center is a neutral complex consisting of an antisite defect of gallium in arsenic site and two arsenic vacancies.

Fax: (3832) 351771

E-mail: tim@ns.isp.nsc.ru(T.S. Shamirzaev)