

Влияние кристаллографической ориентации поверхности роста при молекулярно-лучевой эпитаксии на оптические свойства легированных кремнием слоев арсенида галлия

© В.Г. Мокеров, Г.Б. Галиев, Ю.В. Слепнев, Ю.В. Хабаров

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
103907 Москва, Россия

(Получена 1 декабря 1997 г. Принята к печати 20 мая 1998 г.)

Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) слоев GaAs (100), (111)А и (111)В, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при различных соотношениях парциальных давлений $P_{As_4}/P_{Ga} = \gamma$. В зависимости от кристаллографической ориентации и величины γ в спектрах ФЛ этих слоев наблюдаются либо две (В-Si-полосы), либо одна В-полоса ФЛ. В-полоса соответствует межзонной излучательной рекомбинации ($e \rightarrow h$), а Si-полоса была приписана оптическим переходам между зоной проводимости и акцепторными состояниями Si ($e \rightarrow A$). Обнаруженные вариации формы спектра ФЛ, величины и типа проводимости исследуемых слоев в зависимости от их ориентации и величины γ интерпретированы, исходя из изменений концентрации акцепторов Si, их энергетического спектра, а также изменения соотношения концентраций донорных и акцепторных состояний Si. Представленные результаты анализируются в рамках кинетического подхода, базирующегося на различии кратности (энергии) свободных химических связей на различных поверхностях с учетом влияния плотностей молекулярных потоков.

1. Введение

Исследования легированных кремнием слоев GaAs, выращиваемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на различных образом ориентированных поверхностях роста, продемонстрировали важность кинетических явлений при формировании и легировании этих слоев [1–4]. Это проявляется в чрезвычайном разнообразии их электрических и оптических свойств в зависимости от ориентации ростовой поверхности и условий выращивания: соотношения молекулярных потоков и температуры роста (T_g) [1–3]. Однако приводимые различными авторами результаты исследований спектров фотолюминесценции (ФЛ) и их интерпретация, на наш взгляд, недостаточно однозначны [2]. В особенности, это касается полос ФЛ, возникающих в легированных кремнием слоях GaAs при энергиях фотонов $h\nu$ несколько ниже ширины запрещенной зоны E_g^0 , которые часто приписываются дефектам стехиометрии, но могут быть связаны с акцепторным поведением определенной части атомов Si. Последнее представляет интерес в связи с проблемой амфотерного поведения кремния, как элемента IV группы периодической таблицы Менделеева в соединениях $A^{III}B^V$, например, в связи с возможностью формирования слоев, как n -, так и p -типа, или даже p - n -переходов, используя легирование только примесью кремния.

Данная работа посвящена исследованию спектров ФЛ и электрических свойств легированных кремнием слоев GaAs с ориентациями (100), (111)А и (111)В, выращиваемых методом МЛЭ при различных соотношениях парциальных давлений мышьяка и галлия $P_{As_4}/P_{Ga} = \gamma$. Здесь показано, что оптические свойства исследуемых слоев при энергиях несколько ниже (< 100 мэВ) E_g^0 определяются акцепторными состояниями Si, концентрация и энергетический спектр которых зависят от

ориентации ростовой поверхности и величины γ . Представленные результаты анализируются в рамках кинетического подхода, основанного на различии кратности свободных химических связей на поверхностях различной ориентации и учете величины γ .

2. Экспериментальная часть

Исследуемые слои GaAs, легированные кремнием, выращивались методом МЛЭ на полуизолирующих подложках GaAs с ориентациями (100), (111)А и (111)В при различных соотношениях парциальных давлений γ (от 10 до 77) температуре роста $T_g = 600^\circ\text{C}$. Величина γ изменялась путем вариации давления As_4 , тогда как давление Ga всегда поддерживалось постоянным. В каждом технологическом процессе одновременно выращивались слои всех трех ориентаций. Выращенные структуры включали: нелегированный буферный слой GaAs толщиной 0.5 мкм и верхний легированный кремнием "активный" слой толщиной 0.2 мкм. Температура кремниевого источника задавалась такой, чтобы при $\gamma = 16$ –20 обеспечить в слоях GaAs (100) концентрацию электронов проводимости $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Концентрация носителей и тип проводимости определялись путем измерения коэффициента Холла и вольт-фарадных (C - V) характеристик. Спектры ФЛ измерялись при $T = 77 \text{ K}$ в диапазоне энергий фотонов $h\nu$ от 1.3 до 1.7 эВ. Для их возбуждения использовался Ar^+ -лазер с длиной волны $\lambda = 514.5 \text{ нм}$ и плотностью излучения до 20 Вт/см^2 .

3. Результаты измерений

На рис. 1–3 представлены спектры ФЛ слоев GaAs различной ориентации. Из рисунков следует, что форма этих спектров для различных ориентаций различна и

различным образом зависит от величины γ . Рассмотрим по отдельности результаты для малых γ , т.е. $\gamma < 15-16$, "нормальных" (имеются ввиду стандартные условия для слоев (100)) и больших значений γ , т.е. $\gamma > 16$.

3.1. "Нормальные" и повышенные значения γ : $16 < \gamma < 77$

Слои GaAs, выращенные с ориентацией (100) и (111)В, всегда имеют проводимость n -типа. При этом установлено, что форма их спектров ФЛ при "нормальных" и повышенных давлениях мышьяка сохраняется

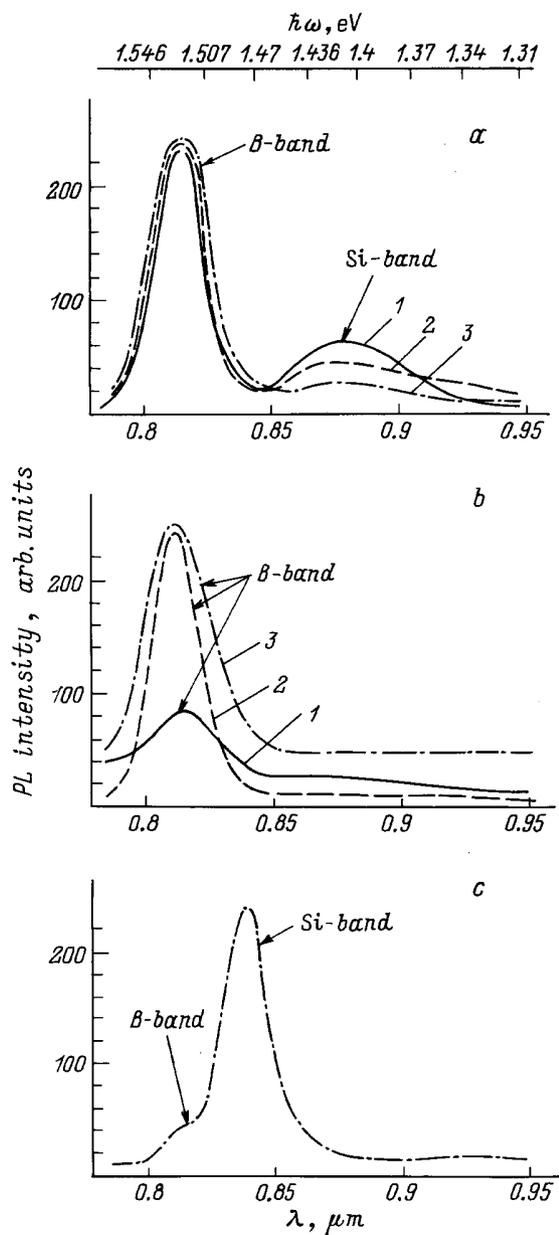


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции при $T = 77$ К эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных при разных соотношениях потоков $As_4/Ga = \gamma$ на подложках с ориентациями (100) (a), (111)В (b), (111)А (c). γ : 1 — 16, 2 — 36, 3 — 77, 4 — 12.

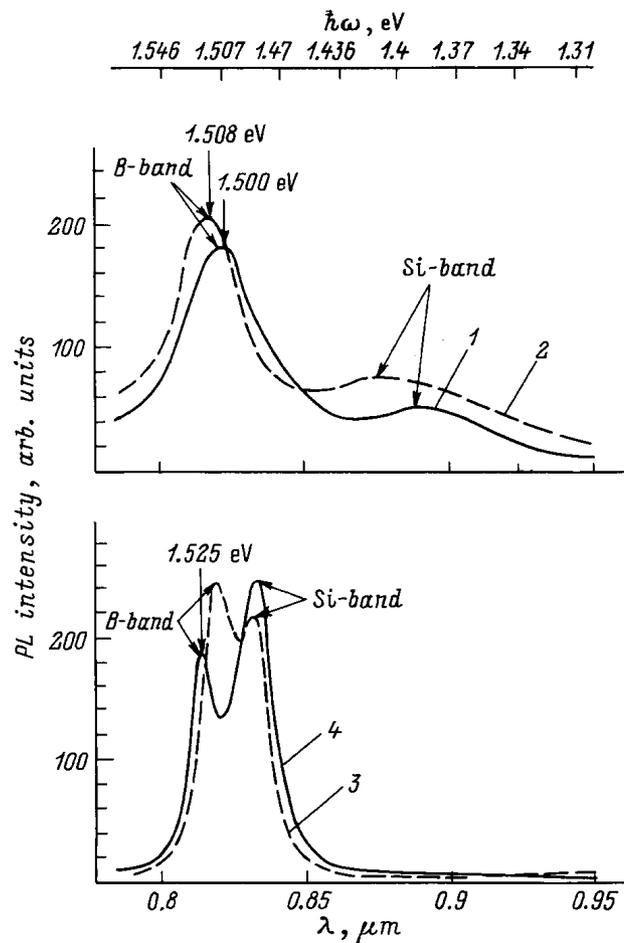


Рис. 2. Спектры ФЛ при $T = 77$ К для эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных на подложках с ориентацией (111)А при разных γ ; кривые 1-4 для $\gamma = 16, 25, 50, 70$.

почти неизменной (см. рис. 1, a, b). В случае слоев (100) наблюдаются две полосы ФЛ. Одна из них, расположенная при более высоких энергиях фотонов $h\nu$ и обозначенная здесь как B -полоса, соответствует межзонной излучательной рекомбинации ($e \rightarrow h$), а другая, расположенная при меньших $h\nu$ и присутствующая только в образцах, легированных кремнием, обозначена как Si -полоса. В соответствии с амфотерными свойствами кремния эта примесная полоса приписана оптическим переходам между зоной проводимости и акцепторным уровнем ($e \rightarrow A$), соответствующим атомам Si в узлах мышьяка. С другой стороны, в слоях с ориентацией (111)В в этом диапазоне γ присутствует только полоса B . Параметры и поведение полосы B (в зависимости от γ) в образцах обеих ориентаций очень близки. Низкоэнергетический край (или "хвост") B -полосы всегда располагается ниже, чем ширина запрещенной зоны E_g^0 в нелегированном GaAs ($E_g^0 = 1.508$ эВ при $T = 77$ К), тогда как ее максимум смещен по сравнению с E_g^0 в сторону более высоких энергий $h\nu$: на 20–22 мэВ для (111)В и на 12–16 мэВ для (100).

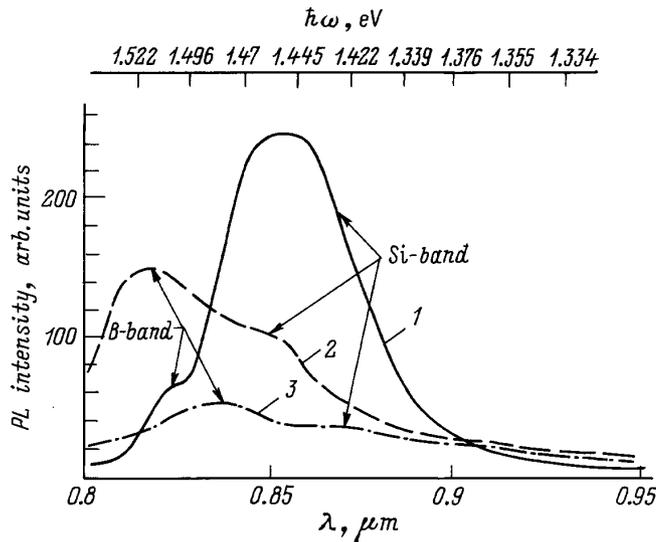


Рис. 3. Спектры ФЛ при $T = 77$ К для эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных при $\gamma = 10$ на подложках с ориентациями: 1 — (100), 2 — (111)В, 3 — (111)А.

Такая ситуация типична для вырожденного GaAs n -типа, когда уровень Ферми E_F располагается выше дна зоны проводимости. Это приводит к распространению межзонных оптических переходов к более высоким энергиям (эффект Бурштейна–Мосса) [5]. Известно также, что при высокой концентрации донорные состояния кремния формируют примесную зону, которая перекрывается с зоной проводимости. Это приводит к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны E_g^{eff} и, соответственно, к сдвигу низкоэнергетического края B -полосы ФЛ к меньшим $h\nu$ [5].

Наличие Si-полосы в слоях (100) при $h\nu = 1.400\text{--}1.405$ эВ свидетельствует, что атомы Si в узлах мышьяка формируют акцепторный уровень, располагающийся на 100 мэВ выше потолка валентной зоны. С увеличением давления мышьяка интенсивность Si-полосы несколько уменьшается (см. рис. 1, а).

В слоях с ориентацией (111)А в соответствии с [1,2], при малых и средних значениях γ , в нашем случае это $\gamma < 20$, наблюдается проводимость p -типа. При увеличении γ от 20 до 30 проводимость слоев (111)А снижается почти до нуля, а при $\gamma > 30$ возникает проводимость n -типа, возрастающая при дальнейшем увеличении γ . В спектрах ФЛ слоев (111)А (см. рис. 1, с, 2, 3) всегда присутствуют и B - и Si-полоса. При $\gamma < 20$ максимум B -полосы располагается при $h\nu < E_g^0$: $h\nu_B = 1.500$ эВ при $\gamma = 16$. Такая ситуация типична для p -GaAs с высокой концентрацией акцепторов [6], когда последние формируют примесную зону, перекрывающуюся с валентной зоной. В результате происходит снижение эффективной ширины запрещенной зоны E_g^{eff} и, соответственно, сдвиг межзонных оптических переходов в сторону меньших энергий. В образцах p -типа этот эффект преобладает над эффектом Бурштейна–Мосса (пропорциональном энер-

гии Ферми $E_F \sim h^2 p / 2m_h$), ввиду малости последнего, поскольку эффективная масса дырок m_h в GaAs почти на порядок превышает эффективную массу электронов m_e . С увеличением γ максимум B -полосы сдвигается в сторону больших энергий, так что при $\gamma \simeq 25$ он располагается около 1.508 эВ (т.е. при $h\nu \simeq E_g^0$), а для $\gamma = 70$ — при 1.525 эВ. Этот сдвиг связан с плавным переходом от проводимости p -типа к проводимости n -типа и последующим возрастанием степени заполнения зоны проводимости электронами.

Из рис. 1, 2 также следует, что спектральное положение и форма Si-полосы в слоях (111)А существенно изменяются при изменении γ . Так, при $\gamma < 20$ Si-полоса является очень широкой, ее полуширина составляет около 150 мэВ, а максимум располагается вблизи 1.42 эВ. Эти параметры не сильно изменяются в переходной области γ , т.е. в диапазоне от 20 до 30. Однако ситуация кардинально изменяется при $\gamma > 30\text{--}40$, когда возникает и затем возрастает проводимость n -типа. Здесь обнаруживается резкое сужение Si-полосы, ее форма приобретает вид острого интенсивного резонанса, а максимум сдвигается в сторону больших $h\nu$, так что происходит спектральное сближение B - и Si-полос. При $\gamma = 70$ полуширина Si-полосы уже не превышает 30 мэВ (т.е. становится в 5 раз уже, чем при $\gamma < 20$) с максимумом при 1.48 эВ. Интенсивность в максимуме при этом становится больше, чем для B -полосы. Приведенные результаты демонстрируют, что в слоях (111)А концентрация акцепторных состояний кремния оказывается наивысшей (по сравнению с другими ориентациями). При $\gamma < 20$ она, очевидно, превышает концентрацию доноров Si, и как уже отмечалось акцепторы Si формируют примесную зону, сливающуюся с валентной зоной. Это обеспечивает проводимость p -типа и наблюдаемую форму спектра ФЛ. Далее, из спектров ФЛ (спектрального положения максимума B -полосы) следует, что в диапазоне γ от 20 до 30 концентрации акцепторов и доноров Si выравниваются, а при $\gamma > 30\text{--}40$ концентрация последних становится больше. Что касается Si-полосы, то описанная выше трансформация ее формы при увеличении γ до 40–50 и выше может быть объяснена тем, что при уменьшении концентрации акцепторов Si, что соответствует увеличению среднего расстояния между ними, акцепторная зона сужается, отделяется от валентной зоны, а затем, в результате перехода типа Мотта [7], трансформируется в узкий локальный уровень. Как следует из спектров ФЛ, этот уровень располагается примерно на 28 мэВ выше потолка валентной зоны.

3.2. Малые значения γ ($10 < \gamma < 15$)

С уменьшением величины γ в этом диапазоне для слоев с ориентацией (111)А происходит дальнейшее увеличение проводимости p -типа. При этом Si-полоса становится еще более широкой, а максимум полосы B сдвигается к еще меньшим $h\nu$ (см. рис. 3).

В случае ориентации (111)В и (100) проводимость n -типа хотя и сохраняется, но ее величина с умень-

шением γ снижается. Важно отметить, что в спектрах ФЛ слоев (111)В при $\gamma < 14$ возникает полоса ФЛ, аналогичная Si-полосе в образцах (100) и (111)А. При этом в слоях (100) интенсивность Si-полосы становится настолько высокой, что она доминирует над В-полосой. Для всех слоев с уменьшением γ в этом диапазоне имеет место заметный сдвиг максимума В-полосы к меньшим $h\nu$ (см. рис. 3).

Представленные результаты интерпретируются исходя из существенного возрастания концентрации акцепторов Si и, соответственно, снижения концентрации доноров Si при уменьшении γ .

4. Обсуждение результатов

Проанализируем полученные результаты, основываясь на различии в энергии свободных химических связей на поверхностях GaAs различной ориентации [1–3], с учетом влияния плотности соответствующих молекулярных (или атомных) потоков, и конкуренции адатомов Si с адатомами As и Ga при встраивании в поверхностные узлы.

Вероятность $R_{ij}^{A_i}$ встраивания адатома A_i из молекулярного (атомного) потока Φ_{A_i} в j -й узел на ростовой поверхности при МЛЭ может быть представлена как

$$R_{ij}^{A_i} \sim W_{ij} \cdot \rho_j(W_{kj}, \Phi_{A_k}) \Phi_{A_i}. \quad (1)$$

Здесь W_{ij} — вероятность возникновения химической связи между адатомом A_i (в нашем случае атома Si) и подложкой на j -узле ее поверхности, эта вероятность определяется энергией (кратностью) соответствующей свободной химической связи; Φ_{A_i} — плотность потока, содержащего атомы A_i ; $\rho_j(W_{kj}, \Phi_{A_k})$ — плотность вакантных j -х поверхностных узлов для адатомов A_i , которая зависит от степени заполнения этих узлов адатомами-конкурентами A_k . В нашем случае это атомы As для мышьяковых узлов и атомы Ga для галлиевых узлов. В соответствии с этим $\rho_j(W_{kj}, \Phi_{A_k})$ зависит от того — сформировал уже, или нет адатом A_k химическую связь с поверхностью подложки в j -м узле. Поэтому ρ_j зависит и от плотности потока Φ_{A_k} , содержащего атомы A_k .

Начнем обсуждение с ориентации (100), в случае которой на поверхность выходят свободные двойные связи как для адатомов Ga, так и для адатомов As₄. Образование двойных связей обеспечивает встраивание в решетку не только адатомов Ga, но и эффективную диссоциацию молекул As и последующее встраивание в решетку адатомов As [2]. Наличие n -типа проводимости в легированных кремнием слоях GaAs(100) является прямым указанием, что большая часть атомов Si заполняет галлиевые узлы и является мелкими донорами. Однако наличие эффекта насыщения и последующего снижения концентрации электронов с увеличением дозы легирования N_{Si} выше $(4 \div 6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [5] свидетельствует о том, что при больших N_{Si} доля акцепторов Si возрастает. Однако в литературе, на наш взгляд, нет

пока достаточной ясности о параметрах акцепторных состояний Si, например, не ясно одинаковы ли они для разных ориентаций или различны. Нами показано (см. рис. 1, а), что в слоях (100) акцепторы Si проявляются и при умеренных концентрациях ($N_{Si} < 10^{17} \text{ см}^{-3}$), но, как следует из рис. 1, а их количество снижается при увеличении потока мышьяка Φ_{As_4} . Это, в соответствии с (1), можно объяснить уменьшением плотности вакантных для адатомов Si мышьяковых узлов из-за возрастания степени их заполнения атомами As. Представленные данные демонстрируют, что на поверхности (100) связь Si = As оказывается несколько предпочтительней, чем связь Si = Ga, хотя их энергии, возможно, различаются не очень сильно, о чем свидетельствует тенденция к выравниванию концентраций доноров и акцепторов Si с увеличением потока Φ_{Si} [5].

В случае ориентации GaAs (111)В на поверхность выходят тройные свободные связи для адатомов As и одинарные связи для адатомов Ga [3]. Наличие тройных связей обеспечивает наибольшую энергию и наиболее благоприятные условия для диссоциации молекул As₄ и последующего встраивания адатомов As в поверхностные узлы. В связи с этим адатомы Si могут здесь оказаться наименее конкурентноспособными по сравнению с адатомами As в заполнении мышьяковых узлов, и вероятность образования акцепторных Si состояний Si должна быть наименьшей. Это согласуется и с отсутствием Si-полосы (при $\gamma > 16$) и с наиболее высокими значениями $h\nu$ для максимума В-полосы в слоях (111)В, а также наличием n -типа проводимости при всех γ .

Приводимые здесь аргументы в пользу наиболее высоких концентраций акцепторов Si в слоях GaAs (111)А также естественным образом обосновываются исходя из рассмотрения поверхностных связей. Действительно, наличие для этой ориентации лишь одинарных свободных связей для адатомов As уменьшает, по сравнению с другими ориентациями, эффективность диссоциации молекул As₄ и делает адатомы Si более конкурентноспособными, по сравнению с атомами As, в заселении мышьяковых узлов.

При малых $\gamma < 15$, ввиду снижения плотности потока мышьяка Φ_{As_4} , для всех ориентаций должна увеличиваться плотность вакантных мышьяковых узлов ρ_{As} и, соответственно, вероятность их заполнения адатомами кремния. При низких давлениях мышьяка также возможно и образование вакансий мышьяка, т.е. мышьяковых узлов, не заполненных ни атомами Si, ни атомами As. В таких условиях могут формироваться комплексы из атомов Si в узлах мышьяка с вакансиями мышьяка, что будет приводить к изменению формы и спектрального положения Si-полосы. Все это позволяет объяснить наблюдаемые при малых γ : возрастание p -типа проводимости в слоях (111)А и снижение проводимости n -типа в слоях (100) и (111)В, низкоэнергетические сдвиги В-полосы для всех ориентаций, усиление интенсивности Si-полосы в слоях (100) и (111)А, возникновение Si-полосы в образцах (111)В, а также модификацию формы и спектрального положения Si-полосы во всех исследуемых слоях.

Следует также отметить, что, согласно представлению результатам, акцепторные состояния Si, формируемые на поверхностях различной ориентации при МЛЭ росте, не являются идентичными. Так, например, при $\gamma = 70$ акцепторный уровень Si в слоях с ориентацией (100) оказывается более глубоким ($E_a \simeq 100$ мэВ), чем в слоях с ориентацией (111)A, где он располагается примерно на 28 мэВ выше потолка валентной зоны.

Список литературы

- [1] W.I. Wang, E.E. Mendez, T.S. Kuan, L. Esaki. Appl. Phys. Lett., **47**, 826 (1985).
- [2] F. Piazza, L. Pavesi, M. Henin, D. Johnston. Semicond. Sci. Technol., **7**, 1504 (1992).
- [3] A. Chin, P. Martin, P. Ho, J. Ballingall, T. Yu., J. Mazurowski. Appl. Phys. Lett., **59**, 1899 (1991).
- [4] Y. Okano, H. Seto, H. Katahama, S. Nishine, I. Fujimoto, T. Suzuki. Jap. J. Appl. Phys., **28**, L151 (1989).
- [5] G. Borghs, K. Bhattacharyya, K. Deneffe, P. Van Mieghem, R. Mertens. J. Appl. Phys., **66**, 4381 (1989).
- [6] J. Maguire, R. Murray, R.C. Newman, R.B. Beall, J.J. Harris. Appl. Phys. Lett., **50**, 516 (1987).
- [7] N.F. Mott. Adv. Phys., **16**, 49 (1967).

Редактор В.В. Чалдышев

The influence of crystal orientation of growth-surface under molecular beam epitaxy on optical properties of Si-doped GaAs layers

V.G. Mokerov, G.B. Galiev, Yu.V. Slepnev,
Yu.V. Khabarov

Institute of Radioengineering and Electronics,
Russian Academy of Sciences,
103907 Moscow, Russia

Abstract Photoluminescence (PL) spectra of the GaAs (100), (111)A and (111)B layers grown by MBE at the different ratios of the partial pressures $P_{As_4}/P_{Ga} = \gamma$ have been studied. Depending on crystal orientation and γ -values, either two PL-bands (*B*- Si-) or a single PL *B*-band have been observed. The *B*-band corresponds to the band-to-band radiative recombination ($e \rightarrow h$), and Si-band has been explained in terms of optical transitions between the conduction band and Si-acceptor states ($e \rightarrow A$). The observed variations of the PL-spectra, the type and magnitude of the electrical conductivity, as a function of the orientation and γ -value have been interpreted proceeding from changes of the Si-acceptor concentration and their energy spectrum. These results are explained within the framework of the kinetic approach based on the energy discrepancy surface dangling bonds for different orientations with regard to the molecular flux density effect.