

Механизм компенсации донорной примеси в приповерхностном слое GaP при термообработке в парах фосфора

© Ю.К. Крутоголов[¶]

Научно-исследовательский институт материалов электронной техники,
248650 Калуга, Россия

(Получена 10 ноября 2009 г. Принята к печати 16 ноября 2009 г.)

С помощью вторичной ионной масс-спектрометрии и вольт-фарадных измерений изучен механизм образования приповерхностного слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров в GaP *n*-типа проводимости, выращенном методом газофазной эпитаксии и подвергнутом термообработке при различном давлении паров фосфора. Зависимость толщины указанного слоя от давления паров фосфора имеет минимум при давлении $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^3$ Па. Показано, что при давлениях паров выше указанного подходящим кандидатом на роль компенсирующего акцептора является межузельный фосфор, образующий глубокую электронную ловушку. При низких давлениях вероятным компенсирующим центром является вакансия фосфора, создающая глубокий уровень с энергией $E_c - (0.21 \pm 0.01)$ эВ. При 700°C эффективный коэффициент диффузии межузельного фосфора составляет $\sim (3 \pm 1) \cdot 10^{-15}$ см²/с, а вакансии фосфора $\sim (3 \pm 1) \cdot 10^{-14}$ см²/с.

1. Введение

Известно, что тип и концентрация точечных дефектов оказывают существенное влияние на технологически полезные свойства полупроводников [1]. Например, такие дефекты, как вакансии и межузельные атомы посредничают при диффузии легирующих примесей в процессе изготовления приборов микроэлектроники. В других применениях дефекты, являясь центрами рекомбинации, воздействуют на эффективность работы и деградацию квантовых генераторов, светоизлучающих диодов, фотокатодов, транзисторов и солнечных батарей. Для улучшения характеристик полупроводниковых материалов были разработаны различные формы „дефектного конструирования“, направленного на управление поведением дефектов в твердом теле [2]. Одной из таких форм является термообработка полупроводниковых соединений при контролируемом давлении паров легколетучего компонента.

Известно, что высокотемпературная обработка полупроводниковых фосфидов при контролируемом давлении паров фосфора позволяет не только существенно изменить их свойства [3], но и дает возможность глубже проникнуть в природу дефектов, определяющих характеристики материалов [4]. Так, в [5] показано, что при отжиге существует оптимальное давление паров фосфора, при котором значительно улучшаются излучательные характеристики монокристаллов GaP, а в [6] предпринята попытка объяснить наличие оптимального давления достижением минимума полной концентрации вакансий и антиструктурных дефектов, рассчитанной при условии равновесия твердое тело–пар. Однако, если экспериментально наблюдаемое улучшение характеристик кристаллов происходит в относительно узком диапазоне вблизи оптимального давления, не превышающем одного порядка величины, то рассчитанный минимум концентрации собственных дефектов не ярко

выражен и приходится на диапазон в 5 порядков величины. Поэтому расчеты, основанные на такой модели, вряд ли можно считать убедительными, тем более что другие возможные собственные дефекты, в частности межузельные атомы, не учитываются. В [7,8] высокотемпературная обработка при контролируемом давлении паров фосфора использована для выяснения возможной структуры основного типа рекомбинационных центров в нелегированных кристаллах GaP, а в [9] отжиг при контролируемом давлении паров фосфора применен для идентификации основного типа электронных ловушек в слоях GaP *n*-типа проводимости, полученных газовой эпитаксией.

Однако проведенные исследования касаются в основном влияния давления паров фосфора на образование вакансий и(или) антиструктурных дефектов и обычно не рассматривают распределение дефектов по глубине кристаллов, хотя последнее может дать полезные сведения о природе как уже существующих, так и возникающих при отжиге дефектов. К сожалению, информация о свойствах других собственных дефектов в GaP, способных изменять свою концентрацию при отжиге, в частности межузельных атомов, ограничена лишь теоретическими работами и противоречива [10,11]. Как утверждается в обзоре [1], для GaP существуют экспериментальные данные о поведении только межузельных атомов галлия, а относительно межузельных атомов фосфора информация отсутствует.

В настоящей работе изучена роль собственных структурных дефектов в образовании приповерхностного слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров в GaP *n*-типа проводимости, подвергнутом высокотемпературной обработке при различном давлении паров фосфора в окружающей среде.

2. Образцы и методы измерений

Слой GaP *n*-типа проводимости толщиной 15–20 мкм выращивали методом газофазной эпитаксии в хлорид-

[¶] E-mail: krutogolov@mail.ru

ной системе на подложках GaP(100), легированных теллуром, помещенных в кварцевый реактор. Кремний являлся основной остаточной примесью в данной эпитаксиальной системе [12], дополнительное легирование слоев кремнием проводили введением в реактор монокристаллического кремния. Концентрация нескомпенсированных доноров в слоях, измеренная вольт-фарадным методом, составляла $\sim 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Другими фоновыми примесями обычно являлись теллур и сера. В отобранных для настоящего исследования слоях концентрация фонового теллура, измеренная методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), не превышала $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а концентрация серы была ниже предела обнаружения.

Перед отжигом каждый образец разделяли на несколько частей. Одну часть оставляли неотожженной, а остальные части подвергали отжигу при различных давлениях паров фосфора (разная масса навесок красного фосфора) в запаянных ампулах из синтетического кварца, предварительно протравленных в смеси $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$, прокипяченных в деионизованной воде и откачанных до давления 10^{-5} мм.рт.ст. Температура отжига составляла 700°C , время — 8 ч (такие режимы или близкие к ним обычно используются при получении эпитаксиально-диффузионного p - n -перехода). При этом навеска фосфора полностью испарялась. Закалку после отжига осуществляли быстрым погружением ампул в воду. Давление паров P_2 и P_4 над поверхностью образцов при температуре отжига рассчитывали по уравнению Менделеева–Клапейрона.

Параметры глубоких центров определяли методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Спектры DLTS $\Delta C(T)$ регистрировали с использованием модернизированного спектрометра, состоящего из двух крейтов КАМАК с набором функциональных модулей чувствительностью $\Delta C/C_0 = 10^{-6}$ [9]. Для измерений в диапазоне температур $T = 78$ – 400 К использовали криостат с температурой, поддерживаемой в пределах ± 0.2 К, а для измерений в диапазоне 300 – 700 К — абсолютно черное тело с температурой, поддерживаемой в пределах ± 0.5 К. Для получения зависимости $\Delta C(T)$ в области градиента концентрации был использован модифицированный метод — double DLTS (DDLTS), аналогичный применявшемуся в [13]. Данные DLTS регистрировали, накапливали и обрабатывали компьютером со специальным пакетом программ.

Измерения DLTS-спектров и вольт-фарадных характеристик проводили на барьерах Шоттки, изготовленных вакуумным осаждением золота. Перед изготовлением барьеров Шоттки поверхность отожженных образцов подвергали очистке путем анодного окисления [14] с последующим удалением слоя окисла. При этом толщина удаленного слоя полупроводника не превышала ~ 0.05 мкм. Омические контакты к подложечной стороне структур создавали распылением олова в электрическом разряде.

Измерения ВИМС выполняли на ионном микроанализаторе IMS-3F „Сатеса“. Ионы Cs^+ , ускоренные напряжением 14 кВ, использовали в качестве бомбардирующих

ионов и анализировали отрицательные вторичные ионы, в том числе Te^- , S^- и Si^- . Ток ионного пучка составлял 1 мкА. Минимальная обнаруживаемая концентрация ионов находилась в пределах $(0.5$ – $1) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны распределения концентрации нескомпенсированных доноров по глубине образцов, отожженных при различных давлениях паров фосфора. Там же для сравнения представлено аналогичное распределение для образца, не подвергнувшегося отжигу. Из рисунка следуют два вывода: 1) при отжиге в приповерхностном слое резко уменьшается концентрация нескомпенсированных доноров $N_D - N_A$, 2) зависимость толщины приповерхностного слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров от давления паров фосфора имеет минимум при давлении $P_0 \approx (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^3$ Па. Минимум отчетливо виден на рис. 2, где приведена зависимость толщины приповерхностного слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров от давления, при этом условно взята толщина, соответствующая падению концентрации доноров в 2 раза. Поскольку при давлении паров фосфора P_0 уменьшения концентрации доноров не наблюдается, то в этом случае за толщину слоя взята минимальная ширина области пространственного заряда в полупроводнике, соответствующая нулевому напряжению смещения на барьере Шоттки. Погрешность расчета давления паров фосфора обусловлена отсутствием точной информации о соотношении концентрации молекул P_2 и P_4 в паровой фазе, при этом для каждой навески фосфора рассчитаны минимальное давление, соответствующее присутствию в паровой фазе только молекул P_4 , и максимальное давление, соответствующее наличию только молекул P_2 .

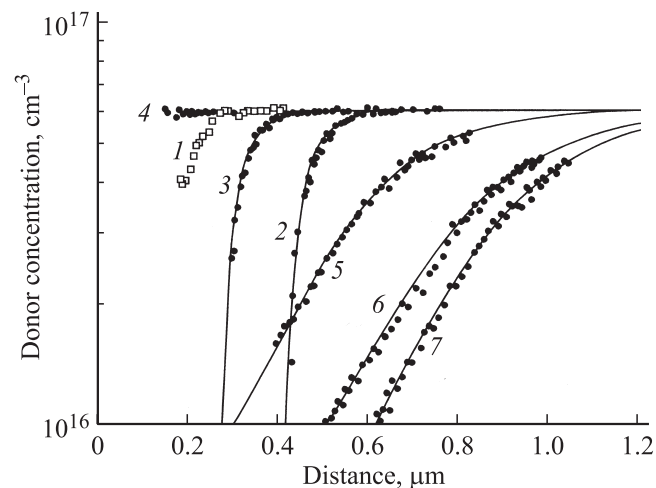


Рис. 1. Зависимость концентрации нескомпенсированных доноров от расстояния от поверхности в эпитаксиальных слоях GaP до (1) и после (2–7) отжига при различном давлении паров фосфора, 10^3 Па: 2 — ~ 60 , 3 — ~ 6.0 , 4 — ~ 1.5 , 5 — ~ 1.0 , 6 — ~ 0.5 , 7 — ~ 0.3 . Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по формуле (6).

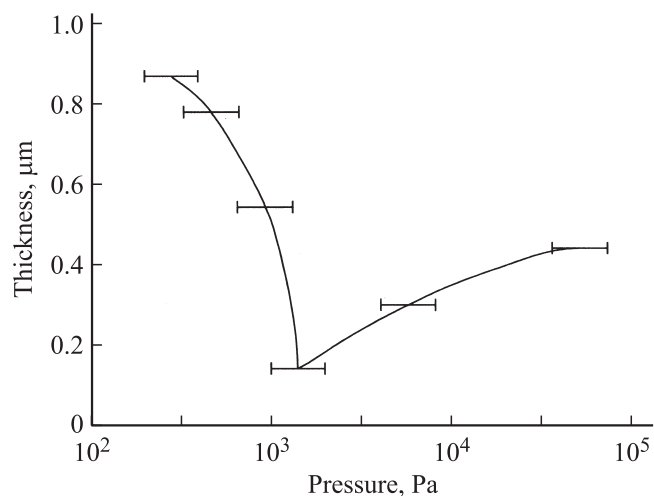


Рис. 2. Зависимость толщины приповерхностного слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров в GaP от давления паров фосфора.

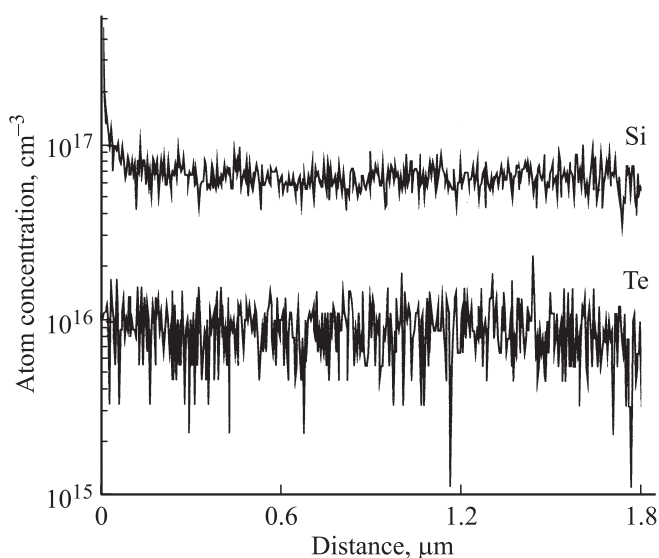


Рис. 3. Измеренные методом ВИМС распределения атомов Si и Te по глубине слоя GaP, отожженного при давлении паров фосфора $\sim 6 \cdot 10^3$ Па.

Понижение концентрации нескомпенсированных доноров возможно как в результате уменьшения концентрации доноров N_D , так и за счет увеличения концентрации акцепторов N_A .

Обеднение приповерхностного слоя донорными примесями может происходить, например, в результате их испарения с поверхности. Однако проведенные методом ВИМС измерения показывают, что, во-первых, основной донорной примесью является Si, концентрация атомов которого близка к концентрации нескомпенсированных доноров, и, во-вторых, распределение донорных примесей, в частности Si и Te, по глубине слоя после отжига при разных давлениях является однородным и практически таким же, как до отжига. Типичное распре-

деление донорных примесей после отжига представлено на рис. 3.

Другой причиной появления слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров может быть обогащение приповерхностного слоя акцепторными примесями, в том числе путем перераспределения амфотерного Si между подрешетками соединения $A^{III}B^V$. Однако увеличение количества переходов атомов Si из подрешетки элементов III группы, где они являются донорами, в подрешетку элементов V группы, где они становятся акцепторами, с ростом давления паров фосфора, чему соответствует увеличение толщины слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров, маловероятно. Иные донорные и акцепторные примеси, в том числе способные создавать глубокие уровни, в заметных концентрациях не обнаружены.

Третьей причиной возникновения слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров может быть появление или увеличение концентрации акцептороподобных центров, связанных с собственными структурными дефектами, т.е. центров, которые в неионизованном состоянии являются нейтральными, а в ионизованном состоянии, захватив электрон, становятся отрицательно заряженными. Здесь необходимо рассмотреть два случая: первый соответствует области высоких давлений, т.е. давлений выше P_0 , а второй соответствует области низких давлений — ниже P_0 .

3.1. Область высоких давлений паров фосфора

В области высоких давлений с ростом давления паров фосфора толщина слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров увеличивается. Это наводит на мысль, что собственные дефекты, компенсирующие доноры Si и Te, в этом диапазоне давлений связаны с избыточным фосфором. К таким дефектам обычно относят [15]: межузельные атомы фосфора (P_i), антиструктурные атомы фосфора (P_{Ga}) и вакансии галлия (V_{Ga}).

В работе [11] на основе расчетов методом псевдопотенциала, выполненных на примере сверхячейки, состоящей из 216 атомов, было показано, что в GaP *n*-типа проводимости вакансии галлия захватывает три электрона, становясь трехкратно ионизованным акцептором V_{Ga}^{3-} . Этот результат согласуется с полученным ранее в [16,17], где утверждается, что катионные вакансии в соединениях $A^{III}B^V$ должны действовать как акцепторы. С этой точки зрения вакансии галлия является приемлемым кандидатом для компенсации доноров Si и Te. Образование избыточных V_{Ga} в процессе выращивания кристалла в условиях обогащения фосфором является общепризнанным и объясняется законом действующих масс [1,6,11]. Однако при отжиге уже выращенных кристаллов вряд ли можно ожидать, что при неизменной температуре с ростом давления паров фосфора будет увеличиваться глубина, с которой атомы галлия начнут диффундировать к поверхности и концентрироваться

на ней, образуя компенсированный слой с высокой концентрацией V_{Ga} . Поэтому V_{Ga} не подходит на роль компенсирующего акцептора (еще один важный аргумент в пользу сделанного вывода будет приведен далее).

Концентрация дефектов P_{Ga} растет с увеличением давления паров фосфора [6], но, как показывают расчеты [11,17,18], в GaP n -типа проводимости антиструктурные атомы фосфора должны быть либо нейтральными, либо двукратно ионизованными донорами P_{Ga}^{2+} и поэтому не могут компенсировать доноры Si и Te.

Расчеты, проведенные в [11], показывают, что межузельный фосфор в GaP n -типа проводимости должен быть стабильным акцептором P_i^- , захватившим один электрон. При отжиге с ростом давления паров фосфора глубина проникновения межузельного фосфора в слой должна возрастать. Эти оба свойства межузельного фосфора указывают на то, что он подходит на роль акцептора, компенсирующего доноры Si и Te, в проведенных нами экспериментах по отжигу в диапазоне высоких давлений. Кроме того, если число появившихся при отжиге акцепторов (ΔN_A) определить как разность между концентрацией нескомпенсированных доноров до отжига, $(N_D - N_A)_1$, и после, $(N_D - N_A)_2$, т. е.

$$\Delta N_A(x) = (N_D - N_A)_1 - (N_D - N_A)_2, \quad (1)$$

то, как показано на рис. 4, зависимость ΔN_A от расстояния x от поверхности слоя для диапазона высоких давлений паров фосфора удовлетворительно описывается дополнительной функцией ошибок [19]

$$\begin{aligned} \Delta N_A(x) &= \Delta N_A(0) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \\ &= \Delta N_A(0) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-z^2) dz\right), \quad (2) \end{aligned}$$

где t — время отжига. Здесь в качестве подгоночных параметров используются поверхностная концентрация диффундирующих атомов $N_A(0)$ и их коэффициент диффузии D . Коэффициент диффузии можно предварительно оценить по линейной зависимости $\ln(\Delta N_A)$ от x^2 (см. вставку на рис. 4), вытекающей из допустимой в рассматриваемом случае аппроксимации дополнительной функции ошибок экспоненциальной зависимостью ΔN_A от x^2 [20].

Соответствие результатов эксперимента (рис. 4) расчету по формуле (2) указывает на то, что механизм появления компенсирующих акцепторов — диффузия из постоянного (неограниченного) источника в полуограниченное тело. Оценка общего количества акцепторов, появившихся в отжигаемых образцах, по формуле

$$N_{\Sigma} = S \int_0^{\infty} \Delta N_A(x) dx, \quad (3)$$

где S — полная площадь поверхности образцов в ампуле, показывает, что N_{Σ} много меньше количества атомов

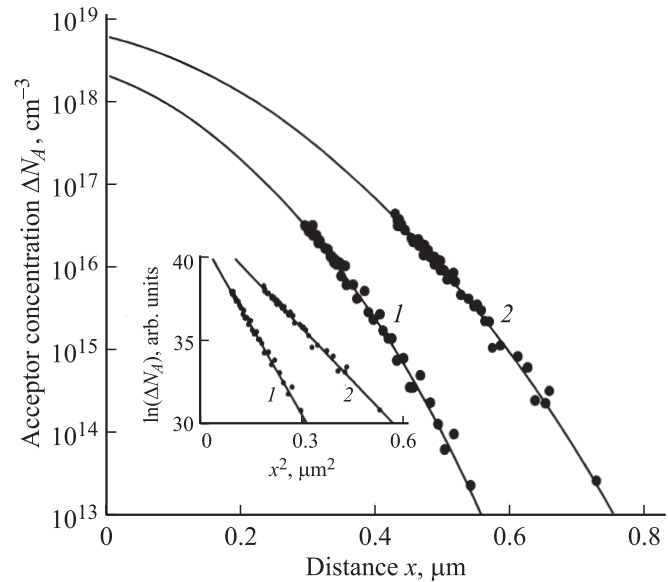


Рис. 4. Распределение по глубине x концентрации компенсирующих акцепторов, введенных в слой GaP во время отжига при температуре 700°C и различном давлении паров фосфора, 10^3 Па: 1 — ~ 6.0 , 2 — ~ 60 . Точки — эксперимент, кривые — расчет по формуле (2). На вставке — зависимость логарифма концентрации компенсирующих акцепторов от квадрата расстояния (x) от поверхности отожженных слоев GaP при двух давлениях паров фосфора, 10^3 Па: 1 — ~ 6.0 , 2 — ~ 60 .

фосфора в паровой фазе при всех использованных нами навесках фосфора. Таким образом, и с этой точки зрения межузельный фосфор подходит на роль акцептора, который, как экспериментально наблюдается (рис. 4), диффундирует из постоянного источника. Этот вывод согласуется со сделанным ранее в [21] заключением, что в соединениях $A^{III}B^V$, обладающих неплотно упакованной структурой, диффузия осуществляется в основном путем перемещения межузельных атомов, что подтверждено изучением самодиффузии Sb в GaSb [22].

Следует отметить, что при отжиге образцов в диапазоне высоких давлений паров фосфора в результате диффузии атомов фосфора может происходить подавление вакансий фосфора (V_P) и, как следствие, разрушение комплексов на их основе. Это может изменять соотношение между донорами и акцепторами. Однако преднамеренно не легированные Si и Te слои, выращенные в аналогичных условиях, имеют концентрацию доноров $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, которая, вероятно, связана с фоновым кремнием. Поэтому трудно ожидать, чтобы концентрация вакансий V_P или комплексов на их основе превышала эту величину и оказывала заметное влияние на процесс образования приповерхностного слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров. Кроме того, при диффузии атомы фосфора могут входить в подрешетку галлия, занимая вакантные места и образуя антиструктурные дефекты P_{Ga} . Поэтому коэффициент диффузии межузельного фосфора будет заниженным (эффективным). Оцененные по данным рис. 4

Коэффициенты диффузии межузельного фосфора и вакансий фосфора в GaP при температуре 700°C и различном давлении паров фосфора

Давление паров фосфора, Па	Коэффициент диффузии, см ² /с		
	Межузельный фосфор	Вакансия фосфора	Литературные данные
$(6 \pm 2) \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^{-15}$	—	—
$(6 \pm 2) \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^{-15}$	—	—
$(1 \pm 0.3) \cdot 10^3$	—	$2.5 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-14}$ [4]
$(5 \pm 1.6) \cdot 10^2$	—	$4.0 \cdot 10^{-14}$	—
$(3 \pm 1) \cdot 10^2$	—	$4.1 \cdot 10^{-14}$	—

значения эффективного коэффициента диффузии межузельного фосфора представлены в таблице. К сожалению, в известной нам литературе информация о коэффициенте самодиффузии фосфора в GaP отсутствует. В то же время полученное нами значение D близко к величинам коэффициента диффузии фосфора в GaAs ($\sim 4 \cdot 10^{-15}$ см²/с [23]) и коэффициента самодиффузии сурьмы в GaSb ($\sim 6 \cdot 10^{-15}$ и $\sim 4 \cdot 10^{-14}$ см²/с [24,25]) при той же температуре. Существенное отличие полученного нами значения D от коэффициента самодиффузии фосфора в InP ($\sim 4 \cdot 10^{-19}$ см²/с [26]) и мышьяка в GaAs ($\sim 2 \cdot 10^{-17}$ см²/с [25]) может быть обусловлено регистрацией разных механизмов диффузии.

Из рис. 4 следует, что вблизи поверхности отожженных слоев для диапазона высоких давлений паров фосфора ожидается значительное превышение концентрации введенных акцепторов (межузельного фосфора) над концентрацией доноров Si и Te. В результате должны происходить перекомпенсация и изменение типа проводимости приповерхностного слоя.

Для обнаружения изменения типа проводимости и возникновения p - n -перехода было использовано несколько способов. Методом, основанным на явлении фотоэффекта в контакте электролит-полупроводник [27], изменение типа проводимости не выявлено. При сканировании электронным зондом по сколу и косому шлифу, изготовленному под малым углом к поверхности отожженной структуры, p - n -переход не обнаружен. Вольт-амперная характеристика (ВАХ), измеренная при пропускании тока между двумя соседними барьерами Шоттки, изготовленными на поверхности отожженного образца, имеет вид обратной ветви при обеих полярностях напряжения, а ВАХ, измеренная при пропускании тока между барьером Шоттки и омическим контактом на подложечной стороне структуры, имеет обычный диодный вид. Все это указывает на выпрямляющие свойства барьера Шоттки и отсутствие p - n -перехода.

Таким образом, несмотря на высокую концентрацию акцептороподобных центров вблизи поверхности отожженных слоев, изменения типа проводимости не происходит. Это возможно, если энергетический уровень акцептора (E_A) является достаточно глубоким. Действительно, для температурного диапазона, когда мелкие

доноры и акцепторы полностью ионизованы, а уровень Ферми (E_F) располагается в верхней половине запрещенной зоны, уравнение электронейтральности имеет вид

$$(N_D - N_A)_1 = n(x) + \Delta N_A(x). \quad (4)$$

Здесь концентрация электронов в зоне проводимости невырожденного полупроводника есть

$$n(x) = N_c \exp\left(\frac{E_F(x) - E_c}{kT}\right), \quad (5)$$

а концентрация глубоких акцептороподобных центров, захвативших электроны (или концентрация электронов, локализованных на глубоких центрах) [28], есть

$$\Delta N_A^-(x) = \Delta N_A(x) \left[1 + g \exp\left(\frac{E_A - E_F(x)}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, k — постоянная Больцмана, E_c — энергия дна зоны проводимости, отсчитанная, как E_F и E_A , от потолка валентной зоны и равная ширине запрещенной зоны полупроводника, g — степень вырождения акцепторного уровня.

После подстановки (5) и (6) в уравнение электронейтральности (4) несложно получить выражение для зависимости положения уровня Ферми от расстояния от поверхности полупроводника:

$$E_F(x) = kT \ln \left\{ \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_c}{kT}\right) \left[-g \exp\left(\frac{E_A - E_c}{kT}\right) + \frac{(N_D - N_A)_1 - \Delta N_A(x)}{N_c} + \sqrt{\left[g \exp\left(\frac{E_A - E_c}{kT}\right) + \frac{\Delta N_A(x) - (N_D - N_A)_1}{N_c} \right]^2 + 4g \frac{(N_D - N_A)_1}{N_c} \exp\left(\frac{E_A - E_c}{kT}\right)} \right] \right\}. \quad (7)$$

Расчеты по формуле (7) показывают, что при $\Delta N_A(x) < (N_D - N_A)_1$ уровень Ферми практически не изменяет своего положения в верхней половине запрещенной зоны, а глубокие акцепторы полностью ионизованы. Однако при приближении $\Delta N_A(x)$ к $(N_D - N_A)_1$ уровень Ферми резко снижается, стремясь к уровню глубокого акцептора E_A и даже опускаясь ниже его. При этом степень ионизации глубоких акцепторов уменьшается так, что концентрация глубоких акцепторов, захвативших электроны, $\Delta N_A(x)$, остается не превышающей $(N_D - N_A)_1$. Представленные на рис. 1 результаты расчета $\Delta N_A(x)$ по формуле (6) показывают согласие с экспериментальными данными для диапазона высоких давлений паров фосфора. Все это указывает на то, что межузельные атомы фосфора подходят на роль акцептороподобных центров,

компенсирующих доноры Si и Te при отжиге в парах фосфора. Следует отметить, что имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные (рис. 1) удовлетворительно описываются расчетной кривой $\Delta N_A(x)$ при значениях E_A в диапазоне $\sim (E_i \pm 0.5 \text{ эВ})$, где E_i — энергия, соответствующая середине запрещенной зоны, отсчитанная от потолка валентной зоны. Относительная узость диапазона ($\sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$) возможного экспериментального определения концентрации нескомпенсированных доноров $(N_D - N_A)_2$ в отожженном материале не позволяет более точно оценить энергию E_A . К сожалению, информация о положении уровня E_A для межзельного фосфора в GaP является весьма ограниченной. Так, в теоретической работе [11] предсказывается, что при расположении уровня Ферми в верхней половине запрещенной зоны межзельный фосфор в GaP способен захватить один электрон, становясь отрицательно заряженным акцептором, а при приближении уровня Ферми к середине запрещенной зоны P_i^- должен отдать этот электрон. В работе [15] при измерении фотоемкости на кристаллах GaP, термообработанных при различных давлениях паров фосфора, были обнаружены электронные ловушки двух типов, с энергиями $E_c - 1.1 \text{ эВ}$ и $E_c - 1.9 \text{ эВ}$, предположительно связанные с антиструктурным и межзельным фосфором соответственно. Все это не противоречит полученным нами результатам с учетом того, что энергия оптической ионизации центра может отличаться от энергии тепловой ионизации, особенно, если дефект образует систему с отрицательной корреляционной энергией (U), как предполагается в [11] для межзельного фосфора.

Здесь важно отметить, что энергетический уровень, соответствующий отрицательно заряженной вакансии V_{Ga}^- , расположен примерно на $0.2 - 0.3 \text{ эВ}$ выше потолка валентной зоны [11,16]. На основе расчетов, ранее выполненных в [17], ожидалась в 2 раза большая величина, но там не учитывалась релаксация решетки вокруг V_{Ga} , а как показано на примере вакансий в GaAs [29], пренебрежение релаксацией решетки приводит примерно к двукратному завышению энергии. Это является еще одним аргументом в пользу того, что обсуждаемый нами акцептороподобный центр, компенсирующий доноры Si и Te, не является вакансией галлия.

Кроме того, при использовании DLTS нами обнаружены электронные ловушки двух типов с энергетическими уровнями, расположенными вблизи середины запрещенной зоны, концентрация которых растет с увеличением давления паров фосфора при отжиге (более подробно это будет обсуждено в другой публикации).

Таким образом, наиболее вероятной причиной образования приповерхностного слоя с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров при отжиге GaP в парах фосфора в диапазоне высоких давлений является диффузия с поверхности в глубь кристалла межзельного фосфора, который ведет себя как акцептороподобная ловушка электронов, создавая в ионизованном состоянии (P_i^-) глубокий уровень вблизи середины запрещенной зоны.

3.2. Область низких давлений паров фосфора

В диапазоне низких давлений паров фосфора толщина слоя с малой концентрацией нескомпенсированных доноров увеличивается при уменьшении давления. Поэтому собственные дефекты, компенсирующие доноры Si и Te, в этом диапазоне давлений обусловлены, по-видимому, недостатком фосфора в результате его испарения с поверхности образцов. Такие дефекты обычно связывают [6] с антиструктурными атомами галлия (Ga_P) и вакансиями фосфора (V_P), концентрация которых растет при уменьшении давления паров фосфора.

Как показывают расчеты [11,17], в GaP n -типа проводимости антиструктурный атом галлия захватывает два электрона, становясь двукратно ионизованным акцептором Ga_P^{2-} . Этот результат согласуется с принятым в известной термодинамической модели [30], успешно объяснившей отклонение кристаллов GaP от стехиометрического состава. С данной точки зрения антиструктурный атом галлия является приемлемым кандидатом для компенсации доноров Si и Te. Однако в условиях равновесия концентрация Ga_P^{2-} должна быть значительно ниже концентрации вакансий фосфора [6,30]. Что еще важнее, уровни энергии, соответствующие различным зарядовым состояниям Ga_P , расположены вблизи потолка валентной зоны [17]. Следовательно, для отрыва электрона и перевода его в зону проводимости, т.е. для нейтрализации акцептора Ga_P^{2-} , необходимо затратить энергию $(E_c - E_A)$, близкую к ширине запрещенной зоны. Это противоречит (как будет показано далее) экспериментально наблюдаемой энергии нейтрализации акцептороподобного центра для диапазона низких давлений паров фосфора. Поэтому Ga_P не подходит на роль основного компенсирующего акцептора для диапазона низких давлений.

Вакансия фосфора в GaP, как теоретически предсказано в [11,17] и экспериментально подтверждено в [29], ведет себя как многозарядный центр, причем уровни энергии, соответствующие возможным зарядовым состояниям центра, расположены в верхней части запрещенной зоны. В материале n -типа проводимости предсказывается [17] существование двух акцептороподобных состояний, V_P^- и V_P^{2-} , связанных с захватом одного и двух электронов, с энергиями ионизации 0.41 и 0.27 эВ соответственно. При исследовании эффекта Холла обнаружено [29] только одно акцептороподобное состояние с энергией $(E_c - E_A) = (0.23 \pm 0.02) \text{ эВ}$, приписанное нейтрализации V_P^- . Расхождение, как отмечалось выше, возможно, связано с тем, что в [17] не учтена релаксация решетки вокруг вакансии. В [9] методом DLTS в GaP n -типа проводимости исследованы электронные ловушки с энергией активации эмиссии электронов $E_a = (0.24 \pm 0.01) \text{ эВ}$, которые связаны с V_P . В настоящей работе с использованием зависимости высоты DLTS-пика от длительности импульса заполнения определили энергию активации захвата электронов этой ловушкой — $E_b = 0.03 \text{ эВ}$, что позволило найти:

$E_c - E_A = E_a - E_b = (0.21 \pm 0.01)$ эВ. Эта энергия, удовлетворительно согласующаяся с найденной в [29], была использована при расчетах по формуле (6) для диапазона низких давлений паров фосфора. Тот факт, что $E_b \neq 0$, указывает на наличие релаксации решетки вокруг V_P . Используемые при расчетах в качестве подгоночных параметров коэффициенты диффузии вакансий фосфора приведены в таблице и соответствуют полученным ранее [4]. Представленные на рис. 1 результаты расчета $\Delta N_A^-(x)$ по формуле (6) показывают согласие с экспериментальными данными для диапазона низких давлений паров фосфора. Все это указывает на вакансию фосфора (или ее комплекс с донором) как наиболее вероятный акцептороподобный центр V_P^- , который после захвата электрона на уровень с энергией $E_c - (0.21 \pm 0.01)$ эВ приводит к компенсации мелкого донора, и вследствие таких процессов возникает приповерхностный слой с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров во время отжига GaP в парах фосфора в диапазоне низких давлений. Несмотря на то что оцененные значения приповерхностной концентрации вакансий фосфора ($\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при отжиге в диапазоне низких давлений превышают суммарную концентрацию доноров Si и Te, изменение типа проводимости приповерхностного слоя также не наблюдается. Это объясняется тем, что при компенсации доноров вакансиями фосфора уровень Ферми опускается, причем даже ниже уровня E_A . В результате большинство вакансий фосфора оказывается в нейтральном состоянии, а концентрация ионизованных вакансий V_P^- становится примерно равной концентрации нескомпенсированных доноров $(N_D - N_A)_1$. Более плавный ход зависимости $\Delta N_A^-(x)$ для диапазона низких давлений паров фосфора обусловлен меньшей энергией ионизации и меньшей долей акцептороподобных центров, захвативших электрон.

Давление P_0 , по-видимому, близко к оптимальному давлению, при котором достигается минимум общей концентрации акцептороподобных центров, создаваемых межузельными атомами и вакансиями фосфора. На рис. 5 представлено давление P_0 совместно с экспериментальными данными работы [5], а также результат их аппроксимации по формуле

$$P_0(T) = 3.28 \cdot 10^5 \exp\left(-1.64 \frac{10^4}{T}\right). \quad (8)$$

Из сравнения на рис. 5 экспериментальных данных с расчетом [6] „оптимального“ давления, соответствующего минимуму полной концентрации вакансий и антиструктурных дефектов в GaP, следует, что причина существования оптимального давления при отжиге отличается от предполагаемой в работе [6], а тот факт, что наши экспериментальные данные и результаты работы [5] хорошо укладываются на единую прямую, указывает на идентичность механизмов возникновения оптимального давления при отжиге в обоих случаях.

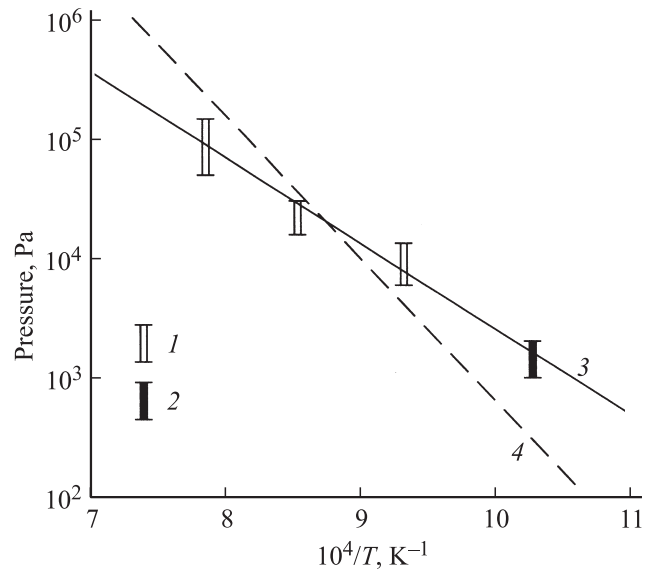


Рис. 5. Зависимость оптимального давления паров фосфора от температуры отжига GaP. Экспериментальные данные: 1 — работа [5], 2 — настоящая работа. 3 — аппроксимация по формуле (8), 4 — результаты расчета из работы [6].

Падение концентрации нескомпенсированных доноров при приближении к поверхности слоя, не подвергавшегося отжигу, по-видимому, указывает на неоптимальность давления паров фосфора на завершающем этапе эпитаксии, поскольку, как отмечалось выше, уменьшения концентрации доноров, измеренной методом ВИМС, при приближении к поверхности слоя не происходит. Аналогичное явление наблюдалось нами в ряде случаев и для эпитаксиальных слоев твердых растворов InGaP, особенно при концентрациях нескомпенсированных доноров $\lesssim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Кроме того, в свете проведенного исследования удаётся устранить противоречие в интерпретации результатов изучения зависимости интенсивности катодолюминесценции слоев GaP, выращенных жидкофазной эпитаксией и легированных азотом, от давления паров фосфора при отжиге. Поскольку использованные в [3] при отжиге давления паров фосфора в диапазоне 0.01–0.05 атм. (в расчете на атомарный фосфор) относятся к области низких давлений, отжиг слоев приводит к увеличению (а не уменьшению, как предполагалось в [3]) концентрации вакансий фосфора по сравнению со слоями без термообработки. Это в свою очередь должно привести к росту доли атомов азота, растворенных в подрешетке фосфора, и соответствующему увеличению интенсивности катодолюминесценции, что и наблюдается в [3]. В то же время давления паров фосфора в диапазоне 0.10–0.50 атм. относятся к области высоких давлений, поэтому отжиг слоя в этом случае приводит к уменьшению концентрации вакансий фосфора по сравнению со слоями без термообработки. Следовательно, интенсивность катодолюминесценции должна также уменьшиться

по сравнению со слоями без термообработки, что согласуется с результатами [3].

4. Заключение

При отжиге слоев GaP *n*-типа проводимости (температура отжига 700°C) образуется приповерхностный слой с низкой концентрацией нескомпенсированных доноров, зависимость толщины которого от давления паров фосфора имеет минимум при давлении $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^3$ Па. Наиболее вероятной причиной образования указанного слоя является компенсация легирующих доноров акцептороподобными ловушками электронов. Для диапазона высоких давлений роль таких ловушек выполняет межзельный фосфор, диффундирующий с поверхности в глубь кристалла и создающий глубокий уровень вблизи середины запрещенной зоны. Для диапазона низких давлений наиболее вероятным претендентом на роль акцептороподобного компенсирующего центра является вакансия фосфора (или ее комплекс с донором), создающая глубокий уровень с энергией $E_c - (0.21 \pm 0.01)$ эВ.

Работа частично выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-02-97544).

Автор выражает благодарность В.В. Земских и Е.Н. Корсакову за помощь при подготовке образцов и измерениях.

Список литературы

- [1] E.G. Seebauer, M.C. Kratzer. Mater. Sci. Engin. R, **55**, 57 (2006).
- [2] E.C. Jones, E. Ishida. Mater. Sci. Engin. R, **24**, 1 (1998).
- [3] А.Н. Морозов, Е.С. Добрынина, В.Т. Бублик, М.И. Воронина, В.И. Петров. ФТП, **20**, 1892 (1986).
- [4] А.В. Сказочкин, Ю.К. Крутоголов, Ю.И. Кунакин, Г.Г. Бондаренко. Поверхность. Физика, химия, механика, № 5, 75 (1996).
- [5] J. Nishizawa, Y. Okuno, K. Suto, T. Sato, S. Yamokoshi. Sol. St. Commun., **14**, 889 (1974).
- [6] A. Tanaka, T. Sukekawa. J. Appl. Phys., **53**, 9208 (1982).
- [7] J. Nishizawa, M. Koike, K. Miura, Y. Okuno. Jpn. J. Appl. Phys., **19**, 25 (1979).
- [8] A.R. Peaker, B. Hamilton. In: *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (Gordon & Breach Science Publisher, N.Y., 1986) p. 349.
- [9] A.V. Skazochkin, Yu.K. Krutogolov, Yu.I. Kunakin. Semicond. Sci. Technol., **10**, 634 (1995).
- [10] R.W. Jansen, O.F. Sankey. Phys. Rev. B, **39**, 3192 (1989).
- [11] A. Hoglund, C.W.M. Castleton, S. Mirbt. Phys. Rev. B, **72**, 195 213 (2005).
- [12] A.V. Skazochkin, Yu.K. Krutogolov, G.G. Bondarenko. Semicond. Sci. Technol., **11**, 495 (1996).
- [13] M. Zazoui, S.L. Feng, J.C. Bourgoin. Semicond. Sci. Technol., **6**, 973 (1991).
- [14] Н.А. Либо, Ю.К. Крутоголов. Физика и химия обраб. материалов, № 3, 12 (1996).

- [15] T.J. Yu, T. Tanno, K. Suto, J. Nishizawa. J. Electron. Mater., **31**, 591 (2002).
- [16] M. Jaros, S. Brand. Phys. Rev. B, **14**, 4494 (1976).
- [17] M.J. Puska. J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 7347 (1989).
- [18] M. Scheffler, J. Bernholc, N.O. Lipari, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B, **29**, 3269 (1984).
- [19] В.В. Новиков. *Теоретические основы микроэлектроники* (Высш. шк., М., 1972).
- [20] А.И. Курносков, В.В. Юдин. *Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем* (Высш. шк., М., 1986).
- [21] Р. Сволин. В кн.: *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975) с. 88 [Пер. с англ.: *Atomic diffusion in semiconductors*, ed. by D. Shaw (Plenum Press, London–N.Y., 1973)].
- [22] H. Bracht, S.P. Nicols, E.E. Haller, J.P. Silveira, F. Briones. J. Appl. Phys., **89**, 5393 (2001).
- [23] T.D. Brown, G.S. May. IEEE Trans. Semicond. Manufact., **18**, 614 (2005).
- [24] D. Wbiler, H. Mehrer. Phil. Mag., **49**, 309 (1984).
- [25] X. Кейзи. В кн.: *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (М., Мир, 1975) с. 406 [Пер. с англ.: *Atomic diffusion in semiconductors*, ed. by D. Shaw (Plenum Press. London–N.Y., 1973)].
- [26] B. Goldstein. Phys. Rev., **121**, 1305 (1961).
- [27] В.Б. Барков, Ю.К. Крутоголов. А.с. 1505354 (СССР). [Бюл. изобр., № 5, 45 (1987)].
- [28] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках*, пер. с англ.: под ред. Л.Л. Коренблита (М., Мир, 1964) [Пер. с англ. J.S. Blakemore. *Semiconductor statistics* (Pergamon Press, Oxford–London–N.Y.–Paris, 1962)].
- [29] R. Krause–Rehberg, A. Polity, W. Siegel, G. Kühnel. Semicond. Sci. Technol., **8**, 290 (1993).
- [30] J.A. Van Vechten. J. Electrochem. Soc., **122**, 423 (1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Mechanism of donor impurity compensation in the surface layer of GaP at thermal treatment in phosphorus vapor

Yu.K. Krutogolov

Scientific and Research Institute of Electronic Engineering Materials, 248650 Kaluga, Russia