

©1994 г.

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСИ СУРЬМЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ В n -GaAs, ПОЛУЧЕННОМ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ ИЗ РАСПЛАВА ВИСМУТА

В.А.Самойлов, Н.А.Якушева, В.Я.Принц

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, Россия
(Получена 3 сентября 1993 г. Принята к печати 17 марта 1994 г.)

Методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней исследовано влияние легирования эпитаксиального арсенида галлия, выращенного из расплава висмута, изовалентной примесью Sb на спектр дефектов с глубокими уровнями. Обнаружено, что в дополнение к характерным для данных условий роста электронным ловушкам $EL2$ ($E_c - 0.79$ эВ) и $EL5$ ($E_c - 0.41$ эВ) при легировании сурьмой вводятся новые дефекты $ELSb$ ($E_c - 0.53$ эВ), концентрация которых возрастает с ростом уровня легирования более чем на 3 порядка. При содержании сурьмы в кристалле порядка 1 ат% концентрация уровней $EL5$ уменьшается на несколько порядков, а концентрация уровней $EL2$ возрастает в 3–4 раза. Сечения захвата электронов на уровни $EL2$ и $ELSb$ мало отличаются в широком диапазоне температур 77–300 К. Результаты хорошо объяснимы, если считать, что уровень $ELSb$ обусловлен дефектом Sb_{Ga} , а уровень $EL5$ — дивакансией $V_{Ga} - V_{As}$.

Введение

Легирование изовалентными примесями (ИВП) дает дополнительную информацию о природе и процессах образования собственных точечных дефектов в полупроводниках и, кроме того, может существенно влиять на электрические, оптические и структурные свойства полупроводниковых материалов [1]. В основе этого влияния лежит различие геометрических размеров, псевдопотенциалов и электроотрицательностей атома ИВП и замещаемого им атома кристаллической решетки полупроводника. Указанные различия приводят к возникновению около атома ИВП короткодействующего потенциала и локальных упругих напряжений, способных изменить ансамбль собственных дефектов кристалла. Возможно также образование дефектов с новыми параметрами, если в существующих дефектах собственный атом полупроводника заменить на атом ИВП.

Ранее нами было показано [2], что легирование арсенида галлия сурьмой в процессе жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из расплава галлия приводит к образованию в запрещенной зоне GaAs нового уровня A' . Близость его параметров к параметрам известного уровня A , связываемого с собственным структурным дефектом GaAs, позволила предположить, что сложные центры A' и A родственны по своей природе и различаются только тем, что в центре A присутствует атом As, а в центре A' — замещающий его атом ИВП Sb.

Висмут, как и сурьма, — элемент V группы Периодической системы и также является ИВП в GaAs. Тем не менее никаких новых уровней в запрещенной зоне GaAs, выращенного из расплава висмута, до сих пор не обнаружено, очевидно из-за крайне малой растворимости Bi в GaAs [3]. Однако, как было установлено нами еще в 1986 г. [4], замена галлиевого раствора-расплава висмутовым при ЖФЭ GaAs кардинально меняет ансамбль точечных дефектов в кристаллизующемся эпитаксиальном слое: в запрещенной зоне GaAs появляются электронные ловушки $EL2$ и $EL5$, характерные для объемного материала или эпитаксиальных слоев, полученных газофазной эпитаксией. Эти изменения обусловлены различием в стехиометрии слоев GaAs, выращиваемых из расплавов галлия и висмута.

Данная работа является продолжением наших предыдущих исследований [2,4]. Ее цель — изучение влияния ИВП сурьмы на образование электрически активных дефектов в эпитаксиальных слоях GaAs, полученных методом ЖФЭ из расплава висмута.

Методика эксперимента

Слой выращивали на подложках n^+ -GaAs ориентации (100) по методике, описанной ранее [5]. Рост осуществляли в двух температурных интервалах, от 700 до 640°C и от 750 до 715°C, с предварительным отжигом жидкой фазы при температуре начала эпитаксии T_0 соответственно в течение 4 ч ($T_0 = 700^\circ\text{C}$) и 3.5 ч ($T_0 = 750^\circ\text{C}$). Для приготовления раствора-расплава использовали висмут марки Bi-0000, сурьму марки Sb-000 и нелегированный GaAs марки АГЧ с концентрацией электронов $n \lesssim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Концентрацию сурьмы в расплаве (X_{Sb}) изменяли в пределах от 0 до 40 ат%. Количество GaAs, необходимое для насыщения расплава висмута, определяли исходя из его растворимости в висмуте [6]. При добавлении в расплав сурьмы растворимость GaAs возрастала не более чем в 2.5 раза при максимальном значении X_{Sb} , использованном в наших экспериментах.

Концентрацию сурьмы в эпитаксиальных слоях определяли из спектров фотоэдс при 4.2 К по энергетическому положению пика свободного экситона, при этом слои GaAs:Sb рассматривали как твердый раствор $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ с малым содержанием сурьмы [7]. Концентрацию свободных носителей заряда и их распределение по толщине слоев ($\sim 10 \text{ мкм}$) измеряли $C-V$ -методом на профилометре [8].

Энергетический спектр уровней дефектов исследовался методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ) в диапазоне температур 77–470 К на спектрометре [9], обеспечивающем предельную чувствительность $N_{DC}/n = 5 \cdot 10^{-6}$, где N_{DC} — концентрация глубоких

уровней (ГУ), n — концентрация свободных электронов. Измерения были выполнены на диодах Шоттки, изготовленных вакуумным напылением золота на подготовленную поверхность эпитаксиальных слоев.

Экспериментальные результаты

Все слои были электронного типа проводимости с однородным по толщине профилем концентрации электронов, которая изменялась от $n = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в легированных слоях до $n = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в слоях с максимальным содержанием сурьмы. Концентрация сурьмы в эпитаксиальных слоях GaAs:Sb возрастала пропорционально концентрации ее в жидкой фазе, но не превышала в наших экспериментах 1 ат%, что обусловлено закономерным уменьшением коэффициента распределения Sb при переходе к висмутовому раствору-расплаву [10]. Параметры некоторых из исследованных образцов приведены в таблице. Видно, что концентрации электронов и ГУ несколько возрастали с увеличением температуры роста слоев, однако качественно результаты исследования обеих групп образцов совпадали.

На рис. 1 представлены спектры РСГУ, характеризующие изменение концентрации ГУ в зависимости от степени легирования сурьмой. Пики положительной полярности обусловлены перезарядкой ловушек основных носителей заряда (эмиссией электронов с уровней). В спектре образца S1, не содержащем ИВП, наблюдается эмиссия электронов с двух уровней сравнимой концентрации. Уровень, ответственный за высокотемпературный пик, может быть идентифицирован как широко известный уровень EL2 с энергией ионизации $E_c - 0.8 \text{ эВ}$. Это следует из совпадения полученных из спектров РСГУ температурных зависимостей скоростей эмиссии $e_n = 1/\tau$ (рис. 2) и сечений захвата электронов σ_n (рис. 3) с литературными данными [4,11,12]. Уровень, ответственный за низкотемпературный пик в спектре РСГУ, известен в литературе как EL5 ($E_c - 0.41 \text{ эВ}$). Зависимость скорости эмиссии электронов от температуры для него приведена на рис. 2 (штриховой линией показана аналогичная зависимость из работы [11]). Из-за аппаратных ограничений (отсутствие технической возможности подавать заполняющие импульсы длительностью, меньшей чем 10^{-7} с) температурную зависимость сечения захвата электронов на этот уровень получить не удалось. Однако оценка значений σ_n при температурах порядка 100 К дает величину, большую чем 10^{-15} см^2 , что согласуется с известными данными для уровня EL5 [4,12].

Таким образом, из приведенных данных следует, что в GaAs, выращенном из расплава висмута без добавления в него сурьмы, в верхней половине запрещенной зоны наблюдаются два глубоких уровня, EL2 и EL5. Этот вывод совпадает с результатами работы [4].

В образцах, легированных сурьмой, в спектре РСГУ (рис. 1) регистрируется новый глубокий уровень, обозначенный нами как ELSb; концентрация этих уровней возрастает с увеличением содержания сурьмы в расплаве. Характерно, что по мере увеличения концентрации уровней ELSb концентрация уровней EL5 уменьшается от $N_{EL5} = (2-4) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ в образцах S1, S5 до $N_{EL5} < 1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (предельная чувствительность установки для исследованных образцов) в образцах S4 и S7 (см. таблицу).

Параметры исследованных образцов арсенида галлия

N образца	Температура эпитаксии, °C	Концентрация сурьмы в жидкой фазе, ат%	Концентрация электронов, 10^{15} см^{-3}	Концентрация уровней $EL2$, 10^{12} см^{-3}	Концентрация уровней $EL5$, 10^{12} см^{-3}	Концентрация уровней $ELSb$, 10^{12} см^{-3}
S1	700-640	0	0.5	1.0	1.8	<0.002
S2	700-640	4.6	0.7	1.3	1.2	0.8
S3	700-640	14.9	1.5	3.0	0.1	2.7
S4	700-640	35.1	2.0	3.4	<0.01	3.6
S5	750-715	0	1.0	1.4	4.3	<0.005
S6	750-715	2.9	1.5	2.7	3.0	1.0
S7	750-715	40.0	2.0	3.6	<0.01	3.9

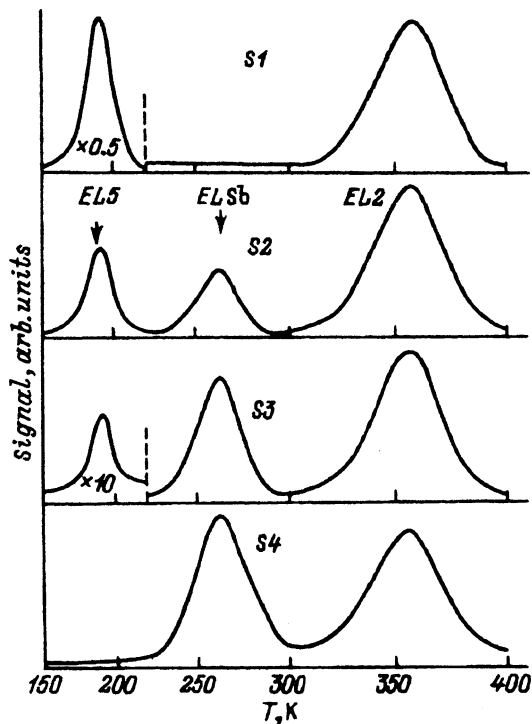


Рис. 1. Спектры РСГУ образцов S1–S4 с различным содержанием сурьмы (см. таблицу). Окно скоростей эмиссии $e_n = 1/\tau = 20 \text{ с}^{-1}$.

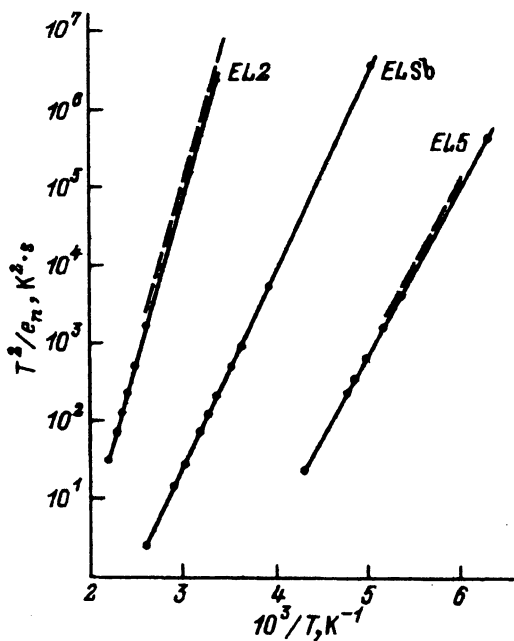


Рис. 2. Экспериментальные зависимости обратных скоростей эмиссии электронов с уровнями EL2, EL5 и ELSb от обратной температуры. Штриховая линия — данные работы [11].

На рис. 2 приведена температурная зависимость скорости эмиссии электронов с уровня $EL\text{Sb}$. Энергия термической активации электронов, полученная из этой зависимости, составила $E_c - 0.53$ эВ. Это значение хорошо согласуется с величиной $E_c - 0.54$ эВ, определенной авторами [13], исследовавшими слой GaAs:Sb , полученные газовой эпитаксией с применением металлоорганических соединений, и близко к значению $E_c - 0.48$ эВ, определенному из высокотемпературных холловских измерений в работе [14], в которой исследовался объемный GaAs:Sb .

На рис. 3 приведена другая важная характеристика ГУ — температурная зависимость сечения захвата электронов на уровень $EL\text{Sb}$. Следует отметить, что используемое для вычисления значений σ_n изменение величины сигнала РСГУ в зависимости от длительности импульсов заполнения имеет неэкспоненциальный характер при изменении длительности импульсов заполнения в широком диапазоне. При этом, чем больше содержание сурьмы в образцах, тем больше отклонение зависимости от экспоненциальной. Приведенная на рис. 3 зависимость получена для образцов с концентрацией сурьмы, не превышающей 0.1 ат% (образцы $S2, S6$). В этих образцах зависимости относительной величины сигнала РСГУ от длительности импульсов заполнения, построенные в полулогарифмическом масштабе, имеют линейный характер при изменении сигнала РСГУ в 5 раз. Следовательно, представленную на рис. 3 зависимость можно считать правильной. Особо следует отметить, что зависимости $\sigma_n = f(1000/T)$ для уровней $EL2$ и $EL\text{Sb}$ различаются незначительно.

Обсуждение результатов эксперимента

Из приведенных выше результатов можно сделать вывод, что при легировании ИВП Sb арсенида галлия, выращиваемого из висмутовой расплава, проявляются следующие закономерности.

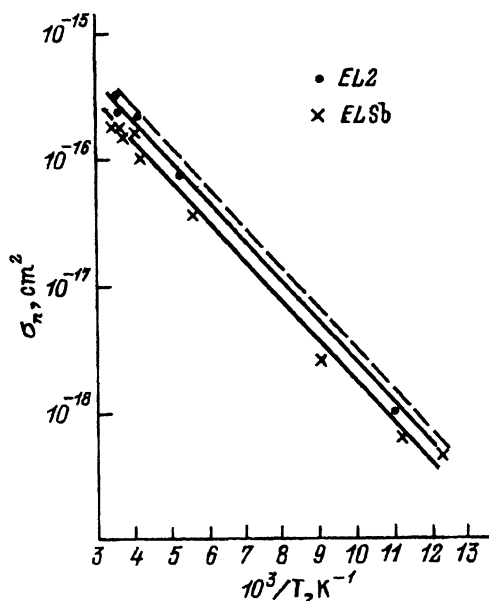


Рис. 3. Экспериментальные зависимости сечений захвата электронов на уровни $EL2$ и $EL\text{Sb}$ от обратной температуры. Штриховая линия — данные [12] для уровня $EL2$.

1. В дополнение к типичным для данных условий роста дефектам появляются новые дефекты с уровнем $EL\text{Sb}$ ($E_c - 0.53$ эВ), концентрация которых растет с увеличением содержания сурьмы в жидкой фазе (по крайней мере на 3 порядка в наших экспериментах).

2. Концентрация дефектов с уровнем $EL5$ уменьшается и не регистрируется в измерениях при содержании Sb в GaAs больше 0.8 ат%.

3. Концентрация дефектов с уровнем $EL2$ незначительно (не более чем в 3–4 раза) возрастает по мере увеличения концентрации сурьмы в слоях, однако она практически не меняется относительно концентрации электронов: $N_{EL2}/n = (1.4 - 2.0) \cdot 10^{-3}$.

Сопоставляя данные закономерности с полученными нами ранее [2,4], можно заключить следующее.

1. Избыток в жидкой фазе атомов Ga приводит к подавлению процессов образования дефектов с уровнями $EL2$, $EL5$ и $EL\text{Sb}$. Действительно, все перечисленные дефекты отсутствуют в GaAs , выращенном методом ЖФЭ из расплава галлия, как в отсутствие легирующей добавки Sb , так и при ее наличии.

2. Равное содержание в растворе–расплаве атомов Ga и As при ЖФЭ слоев из Bi -расплава способствует образованию дефектов с уровнями $EL2$ и $EL5$. Происхождение уровня $EL2$ в настоящее время однозначно связывается с антиструктурным дефектом As_{Ga} , например, в [15,16]. При ЖФЭ GaAs из Ga -расплава образование такого дефекта маловероятно. Структура дефекта, ответственного за уровень $EL5$, к настоящему времени не выяснена, однако в ряде работ (например, в [16]) его связывают с комплексом, включающим вакансию галлия V_{Ga} .

3. При легировании сурьмой в GaAs , выращенном из висмутового раствора–расплава, появляется дефект, создающий уровень $EL\text{Sb}$. Поскольку температурные зависимости сечений захвата электронов на центры $EL\text{Sb}$ и $EL2$ практически совпадают (рис. 3), можно предположить, что они имеют родственную природу и отличаются только тем, что в состав дефекта, образующего уровень $EL2$, входит As_{Ga} , а в $EL\text{Sb}$ — Sb_{Ga} . Такое предположение уже было сделано нами в работе [17], в которой мы впервые обнаружили в спектрах РСГУ слоев GaAs:Sb ; выращенных из висмута, уровень $EL\text{Sb}$.¹ Позднее авторы [14] наблюдали этот уровень в слоях GaAs:Sb , полученных газовой эпитаксией с применением металлоорганических соединений. Наличие дефекта Sb_{Ga} с уровнем $\sim(E_c - 0.5)$ эВ в объемном, выращенном методом Чохральского, GaAs:Sb было доказано в экспериментах по электронному и фотоэлектронному парамагнитному резонансу [18]. Этот факт подтверждает высказанное нами, и позднее в [14], предположение, что уровень $EL\text{Sb}$ обусловлен антиструктурным дефектом Sb_{Ga} (возможно, в комплексе с другим дефектом кристаллической решетки GaAs).

Интересно сравнить результаты данной работы с результатами [14]. Авторы [14], в отличие от наших экспериментов, не обнаружили в спектрах РСГУ уровня $EL5$ как в слоях, легированных сурьмой в широком диапазоне концентраций, так и в контрольном, нелегированном, образце GaAs . Кроме того, с ростом концентрации Sb и уровней,

¹ В [17] уровень $EL\text{Sb}$ обозначен как EX .

связанных с Sb_{Ga} , в работе [14] наблюдалось незначительное (не более чем в 4 раза) уменьшение концентрации электронных ловушек $EL2$, в то время как в наших экспериментах концентрация этих ловушек увеличивалась примерно в тех же пределах.

Такое различие в изменениях спектра ГУ при легировании ИВП Sb закономерно следует из разных условий роста слоев GaAs:Sb. Для возникновения большой концентрации антиструктурных дефектов в Ga-подрешетке GaAs во время роста должно существовать значительное число Ga-вакансий, которое авторы [14] создавали высоким пересыщением по элементу V группы. Поскольку в [14] во всех экспериментах отношение элементов V/III поддерживалось постоянным (равным 50), концентрация Ga-вакансий на фронте кристаллизации, по-видимому, существенно не менялась и заполнение вакансий конкурирующими элементами V группы, приводящее к образованию антиструктурных дефектов Sb_{Ga} и As_{Ga} , коррелировало с изменением соотношения потоков триметилсурьмы и арсина (источников Sb и As соответственно).

В наших экспериментах при увеличении X_{Sb} оставалось постоянным отношение $X_{As}/X_{Ga} = 1$ (X_i — концентрация i -го компонента в жидкой фазе), так как для насыщения расплава использовался монокристаллический GaAs. Из-за малого коэффициента распределения Sb концентрация ее в жидкой фазе доводилась нами до 40 ат%, при этом значение $X_{As} = X_{Ga}$ не превышало 3 ат%. Таким образом, если в отсутствие ИВП Sb мы имели жидкую фазу со стехиометрическим соотношением компонентов соединения (атомов Ga и As), то по мере легирования сурьмой состав жидкой фазы смещался в область большого пересыщения по элементу V группы,² вследствие чего увеличивалась концентрация Ga-вакансий. Поэтому встраивание атомов Sb и As в Ga-вакансии при ЖФЭ GaAs:Sb из Bi-расплава не является конкурирующим, вследствие чего с ростом уровня легирования (и, следовательно, концентрации Sb_{Ga}) не только не происходило снижения концентрации дефектов As_{Ga} , но даже наблюдалось некоторое ее увеличение. Что касается уровня $EL5$, то по мере легирования сурьмой отношение концентраций элементов V/III в жидкой фазе постепенно возрастало (при $X_{Sb} = 0$ оно равнялось единице) и при высоких уровнях легирования ($X_{Sb} \gtrsim 35$ ат%) наши условия роста приближались к условиям, реализованным в [14], в результате чего спектры РСГУ качественно совпадали: в спектрах отсутствовал пик $EL5$.

Анализ результатов настоящей работы, а также [2,4,14] позволил нам высказать гипотезу относительно природы электронной ловушки $EL5$. Как уже говорилось выше, в ряде работ (например, в [16]) высказывалось предположение, что дефектом с уровнем $EL5$ является комплекс, в состав которого входит вакансия галлия. Учитывая, что концентрация $EL5$ максимальна при выращивании GaAs из жидкой фазы со стехиометрическим соотношением компонентов, логично предположить, что вторым компонентом комплекса является вакансия мышьяка V_{As} , т.е. за уровень $EL5$ ответственна дивакансия $V_{Ga}-V_{As}$. В случае сильно легирования ИВП Sb состав среды кристаллизации смещается в

² Элемент V группы Bi, являющийся основным компонентом жидкой фазы, мы считали нейтральным по отношению к GaAs из-за его малой растворимости в GaAs [3].

сторону обогащения элементом V группы, вследствие чего в GaAs снижается концентрация V_{As} и образование смешанных дивакансий становится маловероятным, — уровень $EL5$ отсутствует. Уровень $EL5$ отсутствует и при выращивании из галлиевого раствора-расплава: в этом случае в слоях низка концентрация V_{Ga} .

Однако это предположение требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Таким образом, в настоящей работе экспериментально установлены и объяснены закономерности изменения ансамбля дефектов с ГУ в GaAs:Sb, выращенном из расплава висмута. Особого внимания заслуживает тот факт, что ИВП Sb создает в GaAs новые дефекты с ГУ (A' при ЖФЭ GaAs:Sb из расплава галлия [2] и $ELSb$ при ЖФЭ из расплава висмута) с сечениями захвата, практически не отличающимися в широком интервале температур от сечений захвата своих аналогов — собственных структурных дефектов в GaAs: дырочной ловушки A и электронной ловушки $EL2$ соответственно. По-видимому, это является общим характерным свойством новых ГУ, образующихся в GaAs при легировании ИВП сурьмой.

В заключение авторы выражают благодарность В.Л. Альперовичу и А.С. Ярошевичу за помощь в определении состава твердых растворов $GaAs_{1-x}Sb_x$.

Список литературы

- [1] В.К. Баженов, В.И. Фистуль. ФТП, **18**, 1345 (1984).
- [2] В.Я. Принц, Е.Х. Хайри, В.А. Самойлов, Ю.В. Болховитянов. ФТП, **20**, 1392 (1986).
- [3] С.Б. Евгеньев, Н.В. Ганина. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **20**, 561 (1984).
- [4] N.A. Yakusheva, V. Ya. Prinz, Yu. B. Bolkhovityanov. Phys. St. Sol. (a), **95**, K43 (1986).
- [5] N.A. Yakusheva, K.S. Zhuravlev, S.I. Chikichev, O.A. Shegaj. Cryst. Res. Techn., **24**, 235 (1989).
- [6] Н.А. Якушева, С.И. Чикичев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **23**, 1607 (1987).
- [7] R.E. Nahory, M.A. Pollack, J.C. De Winter, K.M. Williams. J. Appl. Phys., **48**, 1607 (1977).
- [8] В.И. Усик. А.с. СССР № 924634, БИ, вып. 6 (1982).
- [9] В.А. Самойлов, В.Я. Принц. ПТЭ, вып. 5, 178 (1985).
- [10] Н.А. Якушева. Тез. докл. VI Всес. конф. по физ.-хим. основам легирования полупроводниковых материалов (М., Наука, 1988), с. 51.
- [11] G.M. Martin, A. Mitonneau, A. Mircea. Electron. Lett., **13**, 191 (1977).
- [12] A. Mitonneau, A. Mircea, G.M. Martin, D. Pons. Rev. Phys. Appl., **14**, 853 (1979).
- [13] W.C. Mitchel, P.W. Yu. J. Appl. Phys., **62**, 4781 (1987).
- [14] R. Yakimova, P. Omling, B.H. Yang, L. Samuelson, J.-O. Fornell, L. Ledebø. Appl. Phys. Lett., **59**, 1323 (1991).
- [15] J.F. Wager, J.A. van Vechten. Phys. Rev. B, **35**, 2330 (1987).
- [16] Zhao-Qiang Fang, T.E. Schlesinger, A.G. Milnes. J. Appl. Phys., **61**, 5047 (1987).
- [17] В.А. Самойлов, Н.А. Якушева, В.Я. Принц. Тез. докл. XII Всес. конф. по физике полупроводников (Киев, 1990), ч. 1, с. 275.
- [18] M. Baumler, F. Fuchs, U. Kaufmann. Phys. Rev. B, **40**, 8072 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова