

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗОНЫ КРЕКИНГА ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ИСТОЧНИКА МЫШЬЯКА НА СОСТАВ ФОНОВЫХ ПРИМЕСЕЙ В GaAs, ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

© К.С.Журавлев, А.К.Калагин, Н.Т.Мошегов,
А.И.Торопов, Т.С.Шамирзаев, О.А.Шегай

Институт физики полупроводников

Сибирского отделения Российской академии наук,

630090 Новосибирск, Россия

(Получена 27 апреля 1995 г. Принята к печати 24 октября 1995 г.)

Изучено влияние температуры зоны крекинга твердотельного источника As_2 при постоянном потоке мышьяка на электрофизические характеристики и фотолюминесценцию намеренно не легированного GaAs, полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Слои GaAs, выращенные из As_4 , имеют p -тип проводимости с концентрацией свободных дырок при 300 К $p = (9 \div 90) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В спектрах экситонной фотолюминесценции наиболее чистых слоев доминирует линия свободного экситона. Повышение температуры крекинга сопровождается постепенным изменением типа проводимости от p к n , что связано с понижением концентрации мелких акцепторов — углерода, магния, цинка и возрастанием концентрации мелких доноров — серы и селена. Источником мелких доноров и акцепторов является мышьяк шихты. Изменение концентрации примесей на связано с изменением стехиометрии растущего слоя при повышении доли As_2 в полном потоке мышьяка, а обусловлено процессами, происходящими в зоне крекинга.

Введение

В настоящее время источники элементов V группы находят все более широкое применение в молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) GaAs и других соединений $A^{III}B^V$. Замена As_4 на As_2 может приводить к существенному изменению характеристик слоев: улучшению морфологии ростовой поверхности [1], понижению концентрации глубоких уровней, связанных с точечными дефектами [2,3], уменьшению концентрации мелкого фонового акцептора — углерода [4,5]. Авторы работы [6] показали, что применение твердотельного источника As_2 , основанного на термическом разложении As_4 [7], позволяет получать сверхвысокоочищенный GaAs с рекордной подвижностью электронов

$\mu \approx 4 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 40 \text{ К}$. Вместе с тем в работе [3] показано, что при использовании твердотельного источника As_2 концентрация мелких примесей в GaAs может увеличиваться.

К настоящему времени установлено, что при замене тетрамеров мышьяка димерами в слоях GaAs снижается концентрация мелких акцепторных центров углерода (N_C) и повышается концентрация мелких доноров (N_d). Причины изменения концентрации мелких примесей в слоях GaAs в настоящее время не установлены, и в литературе рассматриваются две основные гипотезы. Изменение концентрации примесей объясняется либо изменением потока фоновых примесей из источника мышьяка, либо изменением условий их встраивания [8]. Изменение концентрации углерода при замене As_4 на As_2 объясняется как уменьшением потока углерода из источника мышьяка вследствие уменьшения соотношения потоков As_2/Ga (по сравнению с As_4/Ga) [9], так и изменением условий встраивания углерода при росте в потоке As_2 [3,4]. Повышение концентрации мелких доноров связывается с развалом крупных молекул $S_6 \div S_8$ на молекулы S_2 , эффективность встраивания которых в слой GaAs выше [6], с увеличением потока кремния из элементов конструкции при повышении температуры зоны крекинга источника мышьяка [10] и с появлением точечных дефектов донорной природы с энергией ионизации $\sim 2.6 \text{ мэВ}$ [7].

В настоящей работе для выяснения причин изменения концентрации мелких фоновых примесей в GaAs при использовании твердотельного источника As_2 изучено влияние температуры зоны крекинга источника мышьяка на электрофизические свойства, состав мелких доноров и акцепторов в слоях намеренно не легированного GaAs.

Эксперимент

Слои намеренно не легированного GaAs выращивались на установке МЛЭ «Катунь С», снабженной обычным источником As_4 объемом 30 см^3 с кварцевым тиглем и разработанным авторами двухзонным крекинг-источником As_2 с объемом загрузки 120 см^3 , схематично изображенным на рис. 1, а. Как видно из рисунка источник состоит из двух независимых нагревателей — нижней зоны (1) и зоны крекинга (2), танталового цилиндра (3), в который погружают слитки мышьяка, канала (4), соединяющего цилиндр с зоной крекинга, и непосредственно зоны крекинга (5). Все детали, с которыми контактирует мышьяк, изготовлены из тантала. Известно, что наиболее эффективно реакция крекинга протекает в камере, изготовленной из тантала [11]. Кроме того тантал не взаимодействует с мышьяком при рабочей температуре источника и это позволяет проводить предварительное обезгаживание источника при высоких температурах. Нижний цилиндр (3) крепится к каналу (4) с помощью байонетного захвата и может быть легко снят для загрузки шихтовым материалом, в то время как верхняя часть источника с зоной крекинга остается смонтированной в блоке молекулярных источников рабочей камеры установки МЛЭ. В высокотемпературной зоне крекинга установлены специальные экраны (6), которые обеспечивают многократные соударения молекул мышьяка с горячими стенками для увеличения эффективности крекинга. Для лучшей теплоизоляции нагревателя зоны крекинга

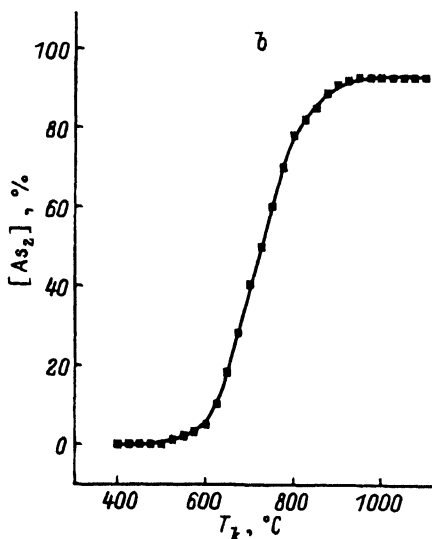
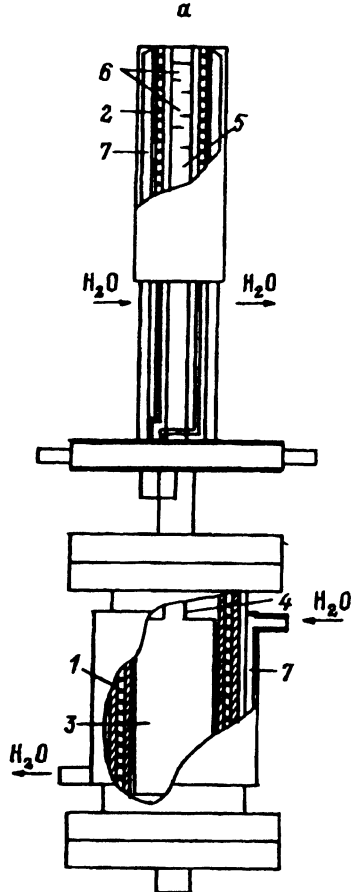


Рис. 1. а — крекинг-источник с объемом загрузки 120 см³. б — доля As₂ в полном потоке мышьяка в зависимости от температуры зоны крекинга.

и зоны сублимации окружены водяными рубашками (7). Для работы источника используются 2-канальный блок питания с независимыми пропорционально-интегрально-дифференциальными (ПИД) регуляторами.

Слой GaAs толщиной 2 и 3 мкм выращивались на пластинах полупроводящего арсенида галлия с ориентацией поверхности (100) (отклонение $\pm 30'$) при температуре подложки $T_s = 580^\circ\text{C}$, со скоростью роста 1 мкм/ч. Скорость роста определялась из периода осцилляций интенсивности зеркального рефлекса картины дифракции быстрых электронов. Давление потока мышьяка обеспечивало сверхструктуру ростовой поверхности (2 × 4). При выращивании трех серий слоев в качестве исходных материалов использовались галлий особой чистоты с $\gamma > 85.000$ и мышьяк особой чистоты трех различных партий с величиной $\gamma > 8.000$ (здесь γ — мера остаточного относительного сопротивления, $\gamma = \rho(300\text{ K})/\rho(4.2\text{ K})$, ρ — удельное сопротивление). Соотношение As₂ и As₄ задавалось температурой в зоне крекинга (T_k), которая изменялась в пределах $750 \div 1050^\circ\text{C}$. Эффективность разложения As₄ на As₂ в зависимости от T_k оценивалась по соотношению интенсивности линий As₄ и As₂ в спектре масс атмосферы ростовой камеры. Максимальная эффективность разложения As₄ принималась

равной 94% — значению, полученному, полученному для источника аналогичной конструкции [11]. Как показано на рис. 1, *b*, в выбранном диапазоне T_k доля As_2 изменяется в пределах 60 ÷ 94%. Полный поток мышьяка $[As_2] + [As_4]$ при изменении T_k оставался постоянным. Перед началом работы (до первой загрузки шихтовым материалом) крекинг-источник отжигался в течение 20 ч при температуре $> 1200^\circ C$.

Концентрация свободных носителей заряда определялась методом Ван-дер-Пау. Состав остаточных акцепторов и доноров анализировался методами низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) и субмиллиметровой лазерной магнитоспектроскопии (СЛМС) соответственно. Спектры ФЛ измерялись при плотности мощности возбуждения 2 Вт/см^2 на установке, собранной на основе двойного монохроматора ДФС-52, с решетками 900 штр/мм (фокусное расстояние 600 мм, спектральное разрешение не хуже 0.09 мэВ). Спектры фотопроводимости (ФП) измерялись в области перехода $1s \rightarrow 2p_+$ при возбуждении излучением субмиллиметрового лазера с длиной волны $\lambda = 118.8 \text{ мкм}$.

Экспериментальные результаты

Слои, выращенные в потоке As_4 при $T_k = 400^\circ C$, имеют *p*-тип проводимости с концентрацией дырок при комнатной температуре $p \approx 9 \cdot 10^{14}$, $6 \cdot 10^{14}$ и $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ для 1-й, 2-й и 3-й серий соответственно. Проводимость этих слоев определялась не только мелкими, но и глубокими акцепторами, о чем свидетельствует падение концентрации дырок в $\approx 2 \div 4$ раза при понижении температуры измерения до 77 К. Природу и концентрацию глубоких акцепторов в исследованных слоях нам установить не удалось.

Концентрацию мелких акцепторов (N_a) в слоях GaAs различных серий можно оценить по концентрации свободных дырок при 77 К, когда глубокие акцепторы заполнены дырками и не дают вклада в проводимость, если предположить, что степень компенсации по мелким примесям слабо различается в слоях различных серий (далее мы покажем, что это выполняется для слоев 1-й и 2-й серий). Мы установили, что в слоях 2-й серии концентрация мелких акцепторов примерно в 2.5 раза меньше, чем в слоях 1-й серии.

Слой различных серий, выращенные из As_4 , имеют также различную концентрацию мелких доноров, что проявляется в спектрах экситонной ФЛ, приведенных на рис. 2, *a-c*. Интенсивности линий экситонов, связанных на мелких примесях, пропорциональны их концентрациям. Из рис. 2, *a, b* видно, что линии экситонов, связанных на мелких акцепторах (A°, X), ($\hbar\omega = 1.5126 \text{ эВ}$) и линии экситонов, связанных на мелких нейтральных донорах (D°, X), ($\hbar\omega = 1.5141 \text{ эВ}$) — для 1-й, и мелких ионизированных донорах (D°, X), ($\hbar\omega = 1.536 \text{ эВ}$) — для 2-й серии слоев имеют примерно одинаковую интенсивность. Очевидно, что степень компенсации по мелким примесям в слоях 1-й и 2-й серий примерно равны. Слои 1-й серии содержат больше мелких акцепторов и, следовательно, имеют более высокую концентрацию мелких доноров. В спектре ФЛ слоя 3-й серии, показанном из рис. 2, *c*, доминирует линия с максимумом энергии $\hbar\omega = 1.5151 \text{ эВ}$, которая связывается в литературе с аннигиляцией свободных экситонов FX [12,13]. Доминирующее положение линии FX и малая интенсивность линии (D°, X)

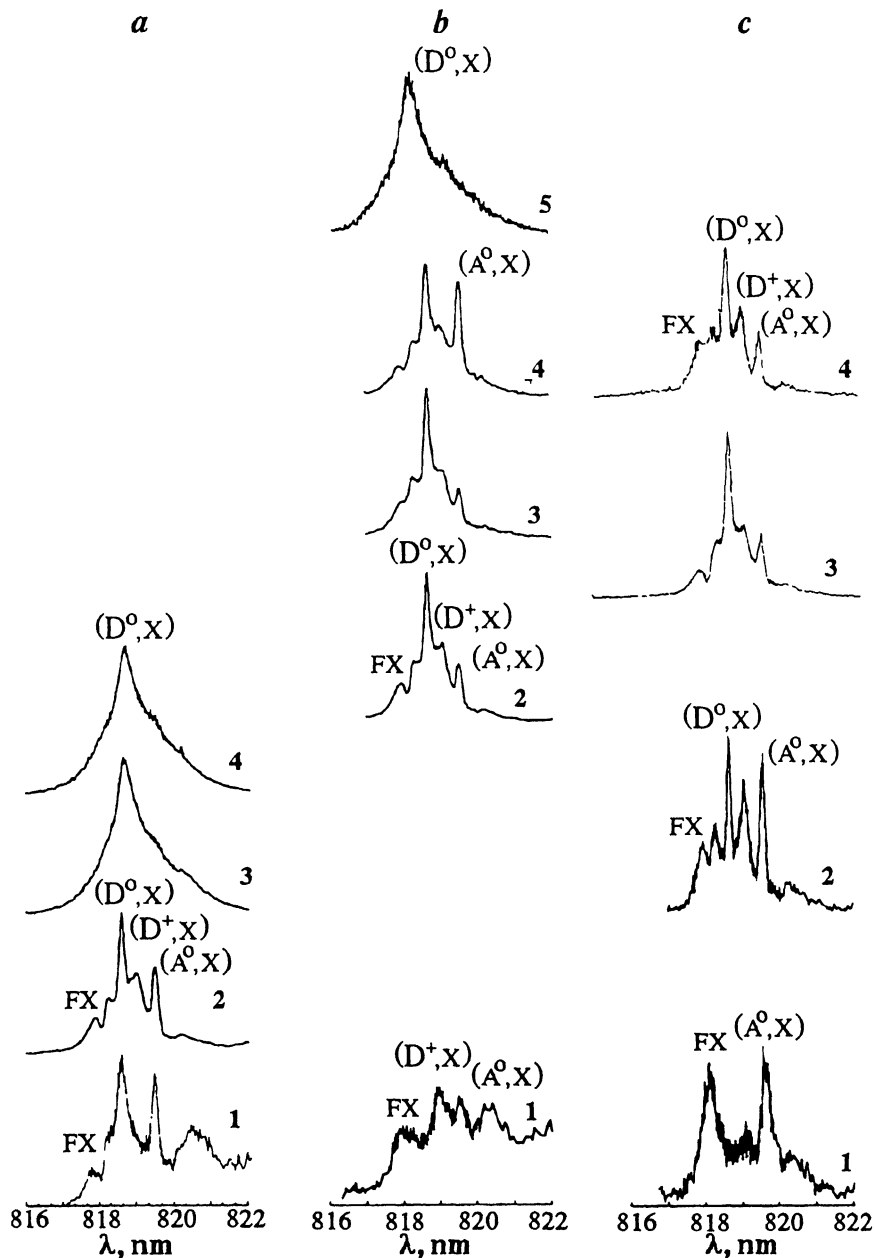


Рис. 2. Спектры ФЛ экситонной области слоев GaAs при $T = 4.2$ К. *a* — 1-я серия слоев; T_k , °C: 1 — 400, 2 — 780, 3 — 835, 4 — 875. *b* — 2-я серия слоев; T_k , °C: 1 — 400, 2 — 900, 3 — 950, 4 — 1000, 5 — 1050. *c* — 3-я серия слоев; T_k , °C: 1 — 400, 2 — 835, 3 — 930, 4 — 1000.

свидетельствует о том, что в слоях 3-й серии концентрация мелких фоновых доноров существенно меньше, чем в слоях 1-й и 2-й серий [12]. Поскольку условия выращивания были одинаковыми и при росте различных серий заменялся только мышьяк, можно сделать вывод,

то различное содержание мелкими донорами и акцепторами в слоях различных серий обусловлено шихтовым мышьяком. Используемый в работе мышьяк характеризовался величиной γ . Величина γ для трех использованных партий мышьяка была близка, а данные наших исследований показывают, что концентрация мелких примесей в слоях GaAs, полученных в одинаковых условиях, существенно различается, — следовательно, этого параметра недостаточно для однозначной аттестации материала.

Отметим также, что в слоях, проводимость которых определяется мелкими примесными уровнями, наблюдается корреляция между данными холловских измерений и видом экситонного спектра (в спектрах слоев n/p -типа проводимости доминируют экситоны, связанные на мелких донорах/акцепторах) [14,15]. Наличие в исследуемых слоях глубоких акцепторов, поставляющих свободные носители, нарушает такую корреляцию. Это видно из спектров 1 и 2 на рис. 2, а слоев p -типа проводимости, в которых доминируют экситоны, связанные на мелких донорах.

Повышение температуры в зоне крекинга приводит к изменению типа проводимости от p к n для слоев всех трех серий. Смена типа проводимости, как видно из рис. 2, сопровождается повышением относительной интенсивности линии (D°, X). Возрастание отношения интенсивностей линий (D°, X)/(A°, X) свидетельствует о возрастании степени компенсации по мелким примесям N_d/N_a [14,15].

В слоях 1-й серии (рис. 2, а) уже при малых температурах в верхней зоне крекинга-источника ($T_k \geq 835^\circ\text{C}$) концентрация свободных электронов (n) возрастает до уровня $n \simeq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Линия (D°, X) в спектрах слоев, выращенных при таких T_k , возгорается и уширяется от 0.4 до 1.3 эВ, скрывая под своими крыльями линии FX и (A°, X). Возгорание и уширение линии (D°, X) говорит о том, что повышение концентрации свободных электронов обусловлено возрастанием концентрации мелких доноров.

Слои 2-й серии (рис. 2, б), выращенные при $T_k \leq 1000^\circ\text{C}$, в отличие от слоев 1-й серии имеют практически постоянную концентрацию свободных электронов, равную $n \simeq 10^{13} \text{ см}^{-3}$. При повышении температуры крекинга до $T_k = 1050^\circ\text{C}$ концентрация свободных электронов резко, в ~ 100 раз, возрастает до уровня $n \simeq 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Слои с низкой ($T_k \leq 1000^\circ\text{C}$) и высокой ($T_k = 1050^\circ\text{C}$) концентрациями свободных электронов были выращены последовательно в течение одного дня, и это исключает возможность экспериментальной ошибки. Как и в 1-й серии, увеличение концентрации свободных носителей сопровождается возгоранием и уширением линии (D°, X) и обусловлено повышением концентрации мелких доноров.

В 3-й серии (рис. 2, в) повышение T_k до 835°C приводит к уменьшению концентрации свободных дырок, затем при $T_k = 930^\circ\text{C}$ происходит изменение типа проводимости слоев. Появление в спектрах ФЛ экситонов, связанных на мелких донорах, свидетельствует о возрастании концентрации мелких доноров в слоях этой серии.

Для того чтобы выяснить, с чем конкретно связано изменение концентрации доноров и акцепторов в слоях различных серий, мы провели идентификацию мелких примесей и установили характер изменения их концентрации с температурой зоны крекинга.

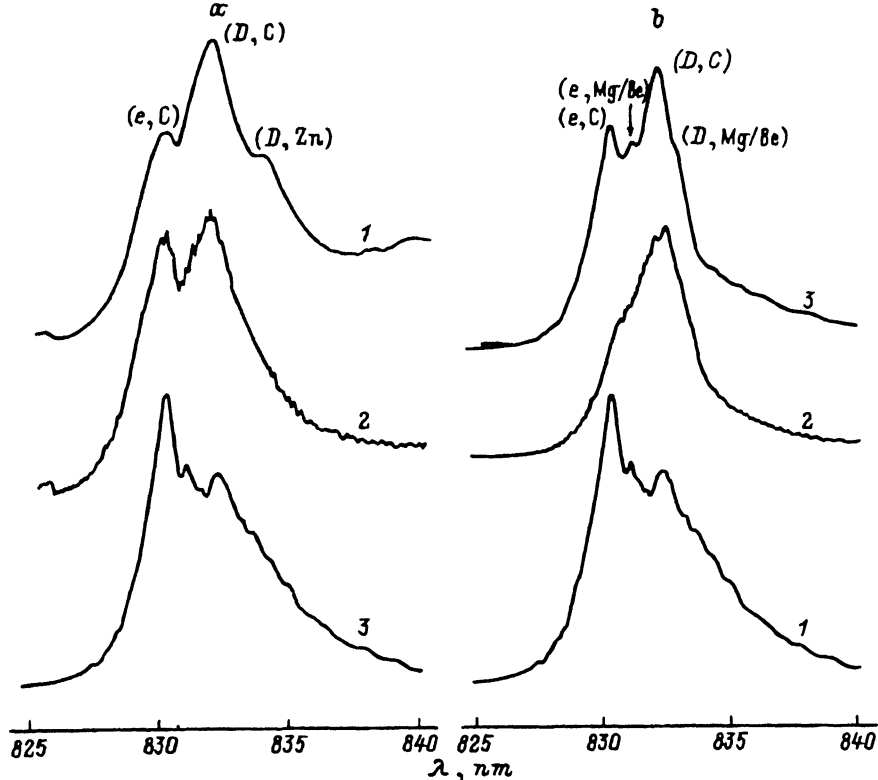


Рис. 3. Спектры ФЛ в области рекомбинации зона-акцептор при $T = 4.2$ К. а — слои 1-й (1), 2-й (2) и 3-й (3) серий, выращенные в потоке As_4 при $T_k = 400^\circ C$. б — слои 3-й серии при $T_k, ^\circ C$: 1 — 400, 2 — 930, 3 — 1000.

Идентификация мелких акцепторов в слоях проводилась по энергетическому положению линий ФЛ, обусловленных зона-акцепторными переходами [16]. В спектрах ФЛ слоев всех трех серий, как видно из рис. 3, доминируют линии зона-акцепторных (e, C) и донорно-акцепторных (D, C) переходов с участием в качестве акцептора углерода. В спектрах слоев 3-й серии наблюдается линия зона-акцепторных переходов с участием трудно разрешимых акцепторов магния или бериллия $(e, Mg/Be)$. В спектрах слоев 1-й серии присутствует линия с максимумом на энергии $\hbar\omega \approx 1.487$ эВ. Для определения природы этого перехода мы провели измерения спектров ФЛ с временным разрешением [17], результаты которых приведены на рис. 4. С течением времени после импульса возбуждения ФЛ линия $\hbar\omega \approx 1.487$ эВ сдвигается в длинноволновую сторону, что свидетельствует о донорно-акцепторной природе данного перехода [16], а в соответствии со своим энергетическим положением линия с $\hbar\omega \approx 1.487$ эВ может быть связана с донорно-акцепторным переходом, где в качестве акцептора выступает цинк (D, Zn) . Присутствие цинка в слоях довольно удивительно, поскольку цинк имеет малый коэффициент прилипания при МЛЭ, порядка 10^{-7} [18], что препятствует эффективному легированию GaAs этим элементом [19].

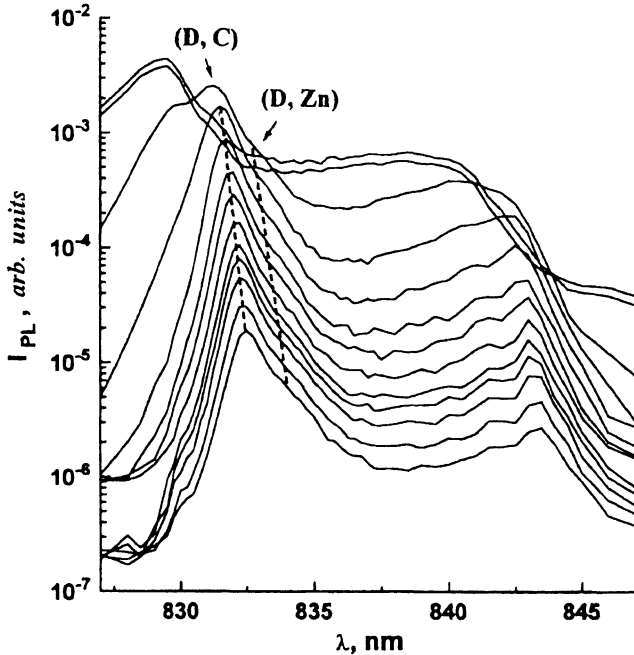


Рис. 4. Спектры ФЛ I_{PL} с временным разрешением слоя 3-й серии, выращенного при $T_k = 780^\circ\text{C}$. Длительность импульса лазера 70 нс. Задержка после импульса возбуждения (сверху вниз) 0,0, 0,05, 0,35, 0,6, 1,1, 2,1, 3,5, 6, 9,5, 12,5, 17,5, 30, 48 мкс.

Количественная оценка изменения концентрации акцепторов углерода (N_C) и цинка (N_{Zn}) в исследованных слоях при повышении температуры зоны крекинга была проведена по методике, предложенной в работе [20]. Измерялись отношения интенсивностей линий $(D, C)/(D^\circ, X)$ и $(D, Zn)/(D^\circ, X)$, которые пропорциональны концентрациям соответствующих акцепторных примесей. В спектре слоя 3-й серии, выращенном из As_4 , (см. рис. 2, с) интенсивности линий экситонов, связанных на мелких донорах, малы и сильно перекрываются с линиями FX и (A°, X) . Для корректной оценки интенсивности линии (D°, X) спектры разлагались на составляющие, форма экситонных полос описывалась лоренцовыми кривыми. Зависимости N_C и N_{Zn} от температуры зоны крекинга, нормированные на концентрации этих элементов в слоях, выращенных в потоке As_4 , приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что в слоях всех трех серий повышение T_k приводит к уменьшению N_C , причем независимо от концентрации углерода в слоях, выращенных в потоке As_4 , при повышении температуры в зоне крекинга до 950°C N_C падает примерно в 10 раз. Дальнейшее повышение T_k приводит к возрастанию N_C . Концентрация мелкого акцептора цинка в слоях 1-й серии при повышении T_k до 875°C уменьшается быстрее, чем концентрация углерода.

Отношение интенсивностей линий зона-акцепторной рекомбинации в слоях 3-й серии, если пренебречь туннелированием носителей между акцепторами различной природы, пропорционально отношению концентраций этих элементов. При повышении температуры в зоне крекинга до 950°C отношение $N_{Mg/Be}/N_C$ (где $N_{Mg/Be}$ — концентрация

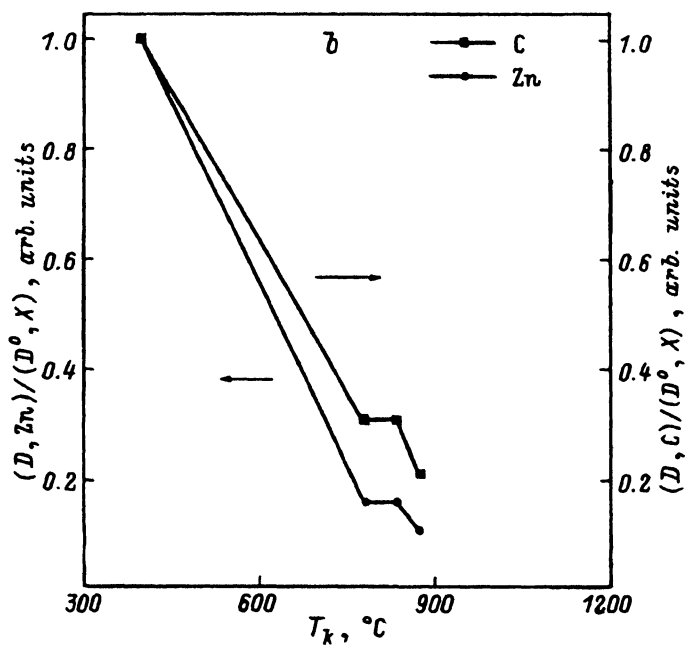
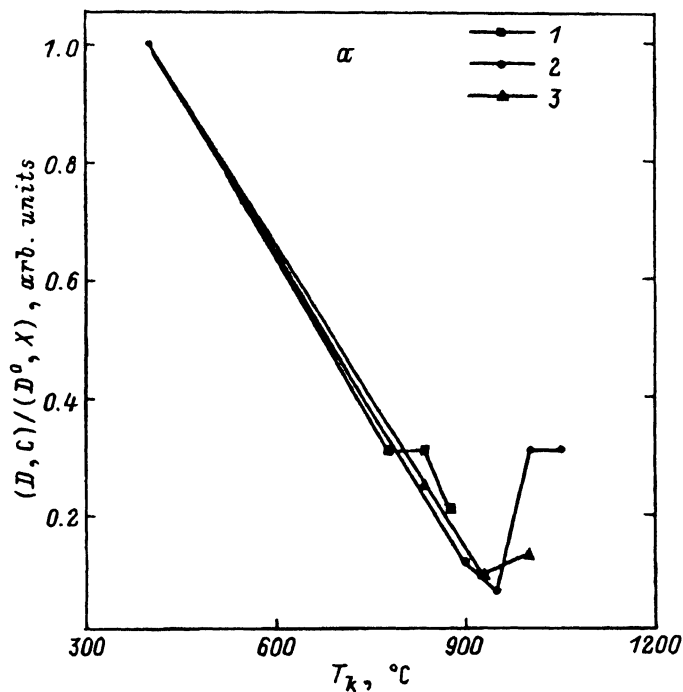


Рис. 5. Относительные интенсивности линий донорно-акцепторной рекомбинации $(D, C)/(D^0, X)$ и $(D, Zn)/(D^0, X)$, пропорциональные концентрации углерода и цинка соответственно, в зависимости от температуры зоны крекинга. *a* — концентрация углерода в слоях 1-й, 2-й и 3-й серий (1-3 соответственно); *b* — концентрации углерода и цинка в слоях 1-й серии. Линии проведены для удобства восприятия.

мелкого акцептора магния/бериллия) возрастает примерт в 2 раза, что видно из рис. 3, *b*. Повышение $N_{\text{Mg/Be}}/N_{\text{C}}$ происходит на фоне резкого падения концентрации углерода, следовательно, концентрация магния/бериллия уменьшается.

Идентификация мелких доноров в исследуемых слоях проводилась методом СЛМС. В спектрах ФП слоев 1-й серии с концентрацией свободных электронов $n \geq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ идентификация доноров невозможна, поскольку линии, связанные с возбуждением различных доноров, не разрешаются.

Спектры ФП слоев 2-й серии приведены на рис. 6, *a*. Из этого рисунка видно, что при $T_k = 900^\circ\text{C}$ доминирует линия, соответствующая возбуждению мелкого донорного уровня S. Линии, соответствующие возбуждениям мелких доноров Sn/Se (ранее идентифицированного нами как Se [21]) и Si, проявляются в виде плеча на линии, связанной с серой. При повышении температуры зоны крекинга, $T_k \geq 950^\circ\text{C}$, относительные интенсивности линий S и Se возрастают и линия Si исчезает под крыльями последних. Интенсивность линии Se возрастает быстрее, чем интенсивность линии S, а при $T_k = 1000^\circ\text{C}$ она сравнима по амплитуде с линией S и обе линии образуют одну широкую полосу. Уширение и сдвиг максимумов линий в сторону высоких магнитных полей при повышении T_k свидетельствует о повышении концентрации мелких доноров S и Se. Спектры ФП слое GaAs, выращенных из 3-й загрузки мышьяка, изображены на рис. 6, *b*. Из рисунка видно, что при повышении T_k концентрация серы и селена в слоях повышается, однако существенно меньшая ширина линий, чем в спектрах ФП слоев 2-й серии, указывает на меньшую концентрацию этих элементов. Линии, которые могли бы быть обусловлены собственными точечными дефектами донорной природы, существование которых предполагалось в работе [7], в исследованных слоях не обнаружены.

Глубокие акцепторы, существующие в слоях всех серий, выращенных из As_4 , присутствуют и в слоях, выращенных при $T_k \leq 835^\circ\text{C}$. Об этом свидетельствует падение концентрации свободных дырок в слоях *p*-типа проводимости при понижении температуры измерения от 300 до 77 К. При больших T_k слои меняют тип проводимости, а в слоях *n*-типа проводимости глубокие акцепторы ионизированы и проследить их влияние на проводимость по данным холловских измерений не удастся. Отметим однако, что повышение T_k приводит к восстановлению корреляции между холловскими данными и видом спектра экситонной ФЛ, что может свидетельствовать от уменьшении относительной концентрации глубоких акцепторов.

Таким образом, при повышении температуры зоны крекинга происходит уменьшение концентрации мелких акцепторов углерода, цинка, магния/бериллия и возрастание концентрации мелких доноров серы и селена.

Обсуждение

Для того чтобы объяснить наблюдаемые изменения концентраций мелких примесей, мы проанализировали источники фоновых примесей и рассмотрели процессы, происходящие при повышении температуры зоны крекинга.

Известно, что в слоях GaAs, выращенных методом МЛЭ, источниками основных фоновых доноров серы и селена [6,20] являются остаточные примеси в исходном шихтовом мышьяке. Мышьяк легко образует

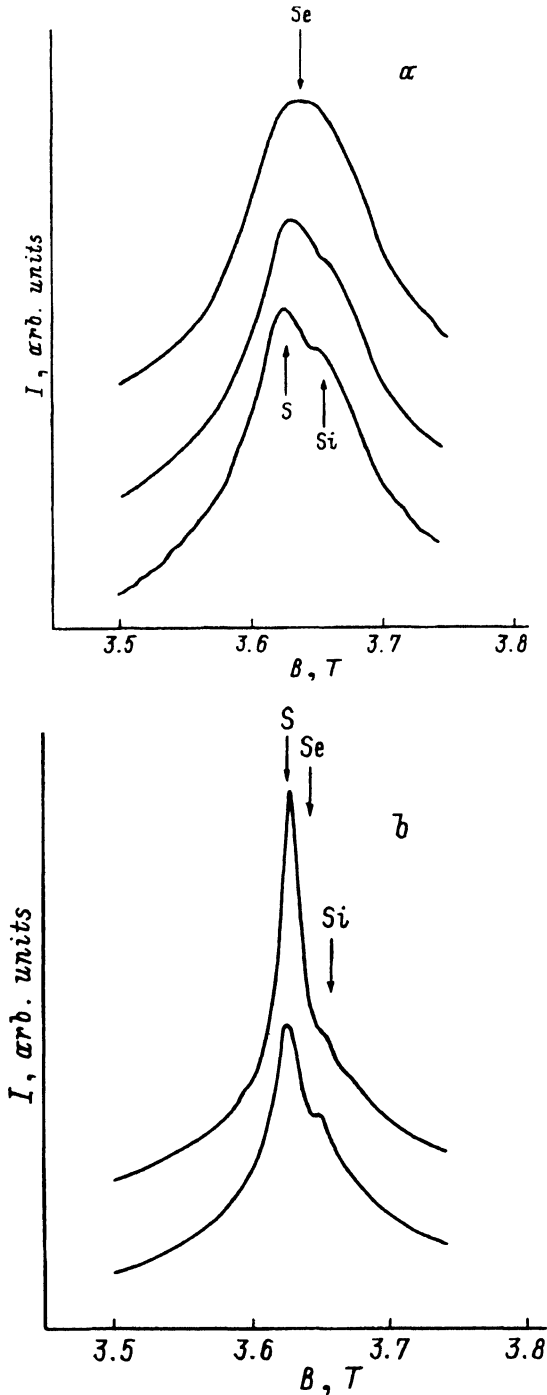


Рис. 6. Спектры фотопроводимости I в области переходов $1, 2_{p+}$ на мелких донорах в GaAs при возбуждении излучением субмиллиметрового лазера в магнитном поле B , $\lambda = 118.8$ мкм ($\hbar\omega = 10.44$ мэВ). a — слои 2-й серии; b — слои 3-й серии.

соединения с элементами VI группы [22], поэтому разумно предположить, что сера и селен присутствуют в мышьяке в связанном состоянии, а не в свободной форме.

Различный состав мелких акцепторов в слоях разных серий свидетельствует о том, что источником примесей цинка и магния/бериллия также является мышьяк шихты. Источниками основного фонового акцептора углерода могут быть загруженные материалы [20,23], атмосфера в ростовой камере [11], газоотделение элементов конструкции эффузионных ячеек [11,24].

При повышении температуры зоны крекинга могут происходить следующие процессы, оказывающие влияние на примесный состав GaAs:

а) разлагаются соединения мышьяк-примесь, которые при характерных температурах источника As_4 , используемых при эпитаксиальном росте GaAs ($\approx 190^\circ C$), испаряются как целое (например, соединения мышьяка с серой — As_2S_3 , AsS [22]);

б) вследствие изменения соотношения $[As_2]/[As_4]$ изменяется стехиометрия растущего слоя [3,8];

в) при высоких температурах зоны крекинга увеличивается выделение примесей из стенок источника мышьяка.

Коэффициенты прилипания к GaAs соединений серы/селена с мышьяком незначительны, но, вероятно, они меньше коэффициентов прилипания элементарных серы и селена при используемых нами температурах подложки $T_s \approx 580^\circ C$, близких к единице [25]. Разложение соединений мышьяка и элементов VI группы на составляющие элементы при повышении температуры зоны крекинга приводит к увеличению потоков элементарных серы и селена. В результате их концентрация в электрически активной форме в слоях GaAs увеличивается.

Падение концентрации мелких акцепторов цинка и магния при повышении T_k также может происходить из-за разложения соединений этих элементов с мышьяком. Элементарный цинк и магний имеют очень малые коэффициенты прилипания (10^{-3} для магния и 10^{-7} для цинка при используемых температурах роста) и легко десорбируются с поверхности GaAs [18,26]. Сравнимая с углеродом концентрация этих элементов в слоях GaAs может быть объяснена либо наличием значительного потока этих элементов, либо тем, что они образуют соединения с мышьяком, коэффициент прилипания которых выше, чем у элементарных элементов. Разложение соединений в зоне крекинга должно приводить к уменьшению концентрации этих примесей в слое GaAs, и концентрация цинка, элемента с меньшим коэффициентом прилипания, должна уменьшаться с повышением T_k быстрее, чем концентрация магния. Это соответствует нашим экспериментальным данным, если полагать, что в исследованных слоях присутствует магний, а не бериллий. Коэффициент прилипания бериллия равен единице, и при разложении его соединений с мышьяком концентрация бериллия должна возрастать или, по крайней мере, не уменьшаться.

Концентрация углерода в слоях GaAs при повышении температуры зоны крекинга уменьшается в 10 раз независимо от концентрации углерода в слоях, выращенных из As_4 . В работе [8] предполагалось, что замена As_4 на As_2 может привести к уменьшению вакансий мышьяка. Наблюдавшееся в работе [3] перераспределение концентрации

амфотерной примеси Ge по подрешеткам галлия и мышьяка было интерпретировано [26] как подтверждение упомянутого предположения [8]. Уменьшение концентрации углерода также можно было бы связать с уменьшением концентрации вакансий мышьяка. Более того, уменьшение концентрации C и других акцепторов замещения, встраивающихся в подрешетку мышьяка, связанное с уменьшением концентрации вакансий мышьяка, наблюдалось нами ранее для слоев GaAs, выращенных методом жидкофазной эпитаксии при замене галлиевого раствора-расплава висмутовым [27]. Однако при МЛЭ углерод имеет коэффициент прилипания, близкий к единице [28,29], и возникает вопрос, куда уходят невстроившиеся атомы. Более того, прямые эксперименты по легированию GaAs элементарным углеродом показали, что при изменении соотношения потоков $[As_4]/[Ga]$, а также замене As_4 на As_2 концентрация углерода изменяется не больше чем на $1 \div 20\%$ [28,29]. Таким образом, изменение концентрации углерода при повышении T_k не связано с изменением стехиометрии растущего слоя при замене As_4 на As_2 , а обусловлено процессами, происходящими в зоне крекинга. Возможно, уменьшение N_C обусловлено возрастанием эффективности реакции $C + Ta = TaC$ при повышении температуры зоны крекинга. Из этого вытекает важное следствие, что доминирующим источником углерода в слоях GaAs является мышьяк шихты. Возрастание концентрации углерода, наблюдаемое при $T_k \geq 1000^\circ C$, может быть связано с уменьшением растворимости C в тантале при этих температурах [30] или увеличением газоотделения [24].

Заключение

В работе изучено влияние температуры зоны крекинга твердотельного источника мышьяка на электрофизические свойства, состав и концентрацию мелких доноров и акцепторов в слоях намеренно не легированного GaAs, полученного методом МЛЭ из трех различных партий мышьяка. Показано, что для характеристики шихтового мышьяка недостаточно параметра γ .

Установлено, что повышение температуры зоны крекинга до $900 \div 950^\circ C$ приводит к изменению концентрации мелких примесей в слоях GaAs: падению в 10 раз концентрации мелких акцепторов углерода, цинка, примерно в 3 раза концентрации магния, а также повышению концентрации мелких доноров серы и селена. Основным источником мелких примесей (C, Zn, Mg, S и Se) является шихтовый мышьяк. Изменение концентрации примесей не связано с изменением стехиометрии растущего слоя при повышении доли As_2 в полном потоке мышьяка, а обусловлено процессами, происходящими в зоне крекинга источника мышьяка при повышении ее температуры.

Список литературы

- [1] L.P. Erickson, T.J. Mattord, P.W. Palmberg, R. Fischer, H. Morkoc. *Electron. Lett.*, **19**, 632 (1983).
- [2] J.H. Neave, P. Blood, B.A. Joyce. *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 311 (1980).
- [3] H. Kunsel, J. Knecht, H. Jung, K. Wunstel, K. Ploog. *Appl. Phys. A*, **28**, 167 (1982).
- [4] J.C. Garcia, A.C. Beye, J.P. Contour, G. Neu, J. Massies. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1596 (1988).
- [5] T.M. Kerr, C.E.C. Wood, S.M. Newstead, J.D. Wilcox. *J. Appl. Phys.*, **65**, 2673 (1989).

- [6] C.R. Stenley, M.C. Holland, A.H. Kean, J.M. Chamberlain, R.T. Grimes, M.B. Stanaway. *J. Cryst. Growth*, **111**, 114 (1991).
- [7] R. Chow, R. Fernandez, D. Atchley, K. Chan, D. Bliss. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 163 (1990).
- [8] Б.А. Джойс. В кн.: *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*, под ред. Л. Ченга, К. Плога (М., Мир, 1989) с. 37.
- [9] C.R. Stenley, M.C. Holland, A.H. Kean. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1992 (1990).
- [10] C.R. Stenley, M.C. Holland, A.H. Kean, M.B. Stanaway, R.T. Grimes, J.M. Chamberlain. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 478 (1991).
- [11] D.L. Miller, S.S. Bose, G.J. Sullivan. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 311 (1990).
- [12] B.S. Elman, E.S. Koteles, S.A. Zemon, Y.J. Chi. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 757 (1987).
- [13] M. Heiblum, E.E. Mendez, L. Osterling. *J. Appl. Phys.*, **54**, 6982 (1983).
- [14] Sang Boo Nam, D.W. Langer, D.L. Kingston, M.J. Luciano. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 652 (1977).
- [15] Z.H. Lu, M.C. Hanna, D.M. Szymyd, E.G. Oh, A. Majerfeld. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 177 (1990).
- [16] D.J. Ashen, P.A. Dean, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin, A.M. White, P.D. Green. *J. Phys. Chem. Sol.*, **36**, 1041 (1975).
- [17] A.M. Gilinsky, K.S. Zhuravlev. *Proc. Int. Workshop Semiconductor Characterization (USA, Gaithersburg, 1995)*.
- [18] M. Naganuma, K. Takahashi. *Phys. St. Sol.*, **31**, 187 (1975).
- [19] J.R. Arthur. *Surf. Sci.*, **38**, 394 (1973).
- [20] B.J. Skromme, S.S. Bose, B. Lee, T.S. Low, T.R. Lepkowski, R.Y. DeJule, G.E. Stillman, J.C.M. Hwang. *J. Appl. Phys.*, **58**, 4685 (1985).
- [21] К.С. Журавлев, Н.А. Якушева, Т.С. Шамирзаев, В.Г. Погадаев, О.А. Шегай. *ФТП*, **27**, 1473 (1993).
- [22] В.Г. Рцхиладзе. *Мышьяк* (М., Металлургия, 1969).
- [23] N. Chand, R.C. Miller, A.M. Sergeant, S.K. Sputz, D.V. Lang. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1721 (1988).
- [24] E.C. Larkins, E.S. Hellman, D.G. Schlom, J.S. Harris, Jr., H.H. Kim, G.E. Stillman. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 391 (1986).
- [25] D.A. Andrews, R. Heckingbottom, G.J. Davies. *J. Appl. Phys.*, **54**, 4421 (1985).
- [26] Р. Хекингботтом. В кн.: *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры*, под ред. Л. Ченга, К. Плога (М., Мир, 1989) с. 65.
- [27] N.A. Yakusheva, K.S. Zhuravlev, S.I. Chikichev, O.A. Shegai. *Cryst. Res. Thechol.*, **24**, 235 (1989).
- [28] W.E. Ho, P.J. Lemoni, P.S. Lym, H.T. Hendri, D. We, P. Colombo. *J. Cryst. Growth*, **111**, 269 (1991).
- [29] J. Nagle, R.J. Malik, D. Gershoni. *J. Cryst. Growth*, **111**, 264 (1991).
- [30] *Материалы в машиностроении*, под ред. Ф.Ф. Химушина (М., Машиностроение, 1968) т. 3.

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of temperature of the cracking zone of a solid state source of arsenic on the composition of background impurities in GaAs obtained by a molecular-beam epitaxy method

K.S. Zhuravlev, A.K. Kalagin, N.T. Moshegov, A.I. Toropov, T.S. Shamirzaev, O.A. Shegai

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