

Влияние условий молекулярно-лучевой эпитаксии на захват кремния в подрешетки А и В арсенида галлия

© И.А. Бобровникова[¶], М.Д. Вилисова*, И.В. Ивонин*, Л.Г. Лаврентьева*, В.В. Преображенский⁺, М.А. Путьято⁺, Б.Р. Семягин⁺, С.В. Субач, С.Е. Торопов*

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова,
634050 Томск, Россия

* Томский государственный университет,

634050 Томск, Россия

⁺ Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,

630090 Новосибирск, Россия

(Получена 5 декабря 2002 г. Принята к печати 17 декабря 2002 г.)

Исследовано влияние концентрации легирующей примеси и кристаллографической ориентации поверхности роста на захват кремния в подрешетки А и В при молекулярно-лучевой эпитаксии арсенида галлия. Слои арсенида галлия выращивались на подложках GaAs ориентаций (100), 2°(100), 4°(100), 8°(100) при температуре 520°С и на подложках ориентаций (111)А, 2°(111)А, 5°(111)А, 6°(111)А, 8°(111)А при температуре 480°С. Концентрация кремния варьировалась в пределах 10¹⁷–10¹⁹ см⁻³. С помощью электрофизических и фотолюминесцентных методов исследований обнаружено, что примесь кремния присутствует в слоях GaAs в узлах обеих подрешеток как в элементарном виде (Si_{Ga}, Si_{As}), так и в виде комплексов типа Si_{Ga}-Si_{As}, Si_{Ga}-V_{Ga} и Si_{As}-V_{As}. Концентрация Si в различных формах зависит от уровня легирования слоев и ориентации поверхности роста. Амфотерные свойства кремния проявляются на грани (111)А сильнее, чем на грани (100). Показано, что формирование примесных дефектов происходит на стадии кристаллизации слоя и определяется структурой ростовой поверхности.

1. Введение

Развитие микро- и нанoeлектроники требует постоянного совершенствования технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Определяющее влияние на свойства легированных эпитаксиальных слоев оказывает то, в каких формах примесь входит в слои, что в свою очередь зависит от условий выращивания и кристаллографической ориентации поверхности роста. Известно [1–8], что ориентация поверхности может существенно влиять на электрические и оптические свойства слоев, на формирование собственных и примесных дефектов, а в случае легирования GaAs амфотерной примесью Si варьирование ориентации поверхности может изменять распределение примеси между подрешетками А и В. Однако механизм этого явления недостаточно изучен. В данной работе приводятся результаты исследований влияния концентрации легирующей примеси и кристаллографической ориентации поверхности роста на захват кремния в подрешетки А и В при молекулярно-лучевой эпитаксии арсенида галлия.

2. Методика эксперимента

Слои арсенида галлия толщиной 1 мкм были выращены в установке МЛЭ „Катунь“ на полуизолирующих подложках GaAs ориентаций (100), 2°(100), 4°(100),

8°(100) при температуре 520°С и на подложках ориентаций (111)А, 2°(111)А, 5°(111)А, 6°(111)А, 8°(111)А при температуре 480°С. Отношение потоков мышьяка и галлия равнялось 20. Скорость роста определялась потоком галлия и была постоянной — 1 мкм/ч. Концентрация кремния в слоях ориентации (100) варьировалась в пределах 10¹⁷–10¹⁹ см⁻³ путем изменения температуры источника Si. При выращивании слоев на подложках других ориентаций температура источника Si поддерживалась постоянной и соответствовала концентрации кремния в слоях $N_{Si} \approx 10^{18}$ см⁻³.

Электрофизические параметры слоев определяли из измерений электропроводности и эффекта Холла. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при 77 К, возбуждение осуществлялось лазером ЛГ-75 на длине волны 635 нм, регистрация излучения — германиевым фотоприемником. Концентрация оптически активных центров N_i оценивалась (с точностью до постоянного множителя) по формуле [9,10]

$$N_i \approx CnI_i/I_{cv}, \quad (1)$$

где n — концентрация электронов, I_i — интенсивность полосы ФЛ, соответствующей данному типу дефектов, I_{cv} — интенсивность краевого излучения, C — константа для данного типа центров. Формула получена на основании расчетов, проведенных в [11] для глубоких центров излучательной рекомбинации в n -GaAs, и применима в условиях низких температур и невысокого уровня возбуждения. Такая оценка позволяет избежать влияния центров безызлучательной рекомбинации.

[¶] E-mail: bia@ic.tsu.ru

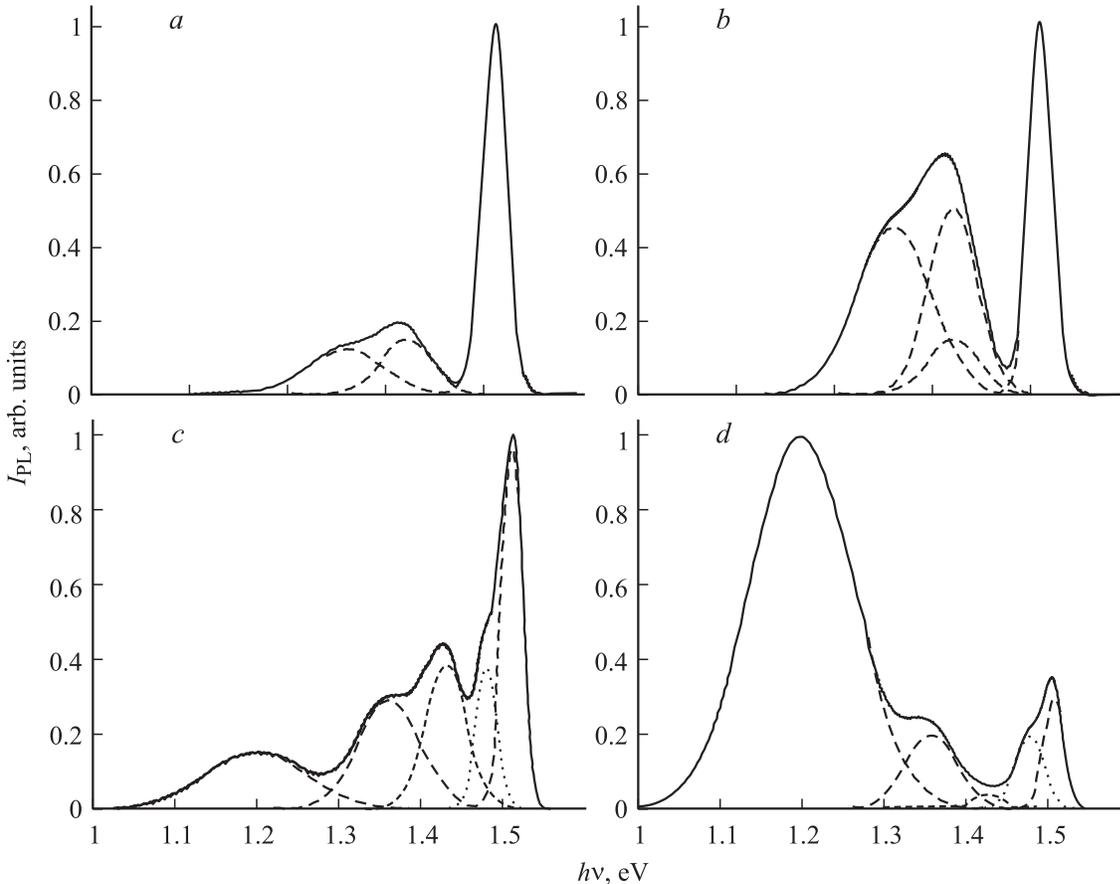


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaAs ориентации (100), легированных до концентраций n , 10^{18} см^{-3} : a — 0.3, b — 1, c — 3, d — 7.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Влияние уровня легирования на захват кремния в слой GaAs

Измерения показали, что все легированные эпитаксиальные слои GaAs имеют n -тип проводимости. Концентрация электронов в слоях ориентации (100) изменяется в диапазоне от 10^{17} до 10^{19} см^{-3} при увеличении потока Si.

Фотолюминесцентные свойства слоев GaAs, выращенных на грани (100), существенно зависят от уровня легирования кремнием. В спектрах ФЛ слоев с концентрацией электронов $n \approx 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ присутствуют три полосы излучения — краевая полоса с энергией максимума 1.51 эВ и две полосы излучения в примесной области спектра с максимумами, расположенными при 1.36 и 1.43–1.44 эВ (рис. 1, a). Интенсивность „примесных“ полос увеличивается с ростом уровня легирования (рис. 1, b). В спектрах слоев с $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в примесной области появляются полосы излучения с максима-

ми при 1.2 и 1.48 эВ (рис. 1, c), интенсивность которых возрастает с ростом концентрации кремния в слоях. При концентрации электронов $n \gtrsim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в спектрах слоев преобладает полоса излучения 1.2 эВ (рис. 1, d).

Идентификация наблюдаемых полос излучения проводилась путем сопоставления с известными литературными данными. Излучение в области 1.2 эВ характерно для GaAs n -типа, легированного примесью Si, и связывается с дефектами типа $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{V}_{\text{Ga}}$ [11–15]. Полоса 1.36 эВ обычно приписывается комплексу, включающему атом примеси в мышьяковой позиции и вакансию мышьяка $\text{Si}_{\text{As}} - \text{V}_{\text{As}}$, и чаще присутствует в спектрах слоев GaAs p -типа, выращенных при сравнительно низких отношениях потоков мышьяка к галлию [5,6,13]. Полоса с максимумом 1.48 эВ обусловлена, по всей видимости, дефектом $\text{Si}_{\text{Ga}} - \text{Si}_{\text{As}}$ [5,16].

Данные о природе полосы излучения в области 1.43–1.44 эВ противоречивы. Ее связывают с переходами из зоны проводимости на акцепторные уровни собственных V_{Ga} , Ga_{As} [6], либо примесных дефектов Si_{As} [8]. Во всяком случае считается установленным, что полоса

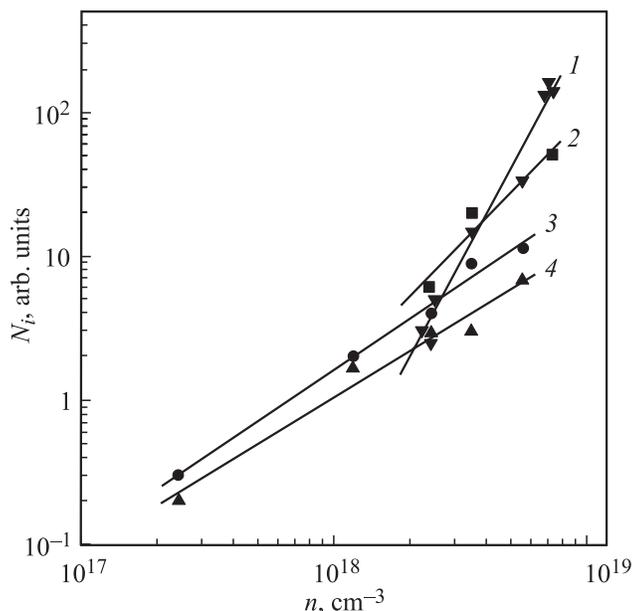


Рис. 2. Зависимости концентрации дефектов $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ (1), $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$ (2), Si_{As} (3) и $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$ (4) от уровня легирования слоев GaAs ориентации (100).

излучения в области 1.43–1.44 эВ соответствует элементарному акцепторному дефекту. По нашему мнению, существование антиструктурных дефектов GaAs в исследованных слоях маловероятно, так как процесс МЛЭ идет в условиях избытка мышьяка. Вакансии галлия в арсениде галлия традиционно считаются центрами безызлучательной рекомбинации. Кроме того, данная полоса не наблюдалась нами в спектрах ФЛ нелегированных слоев GaAs. Исходя из этого мы считаем, что полоса излучения в области 1.43–1.44 эВ обусловлена дефектами Si_{As} .

Таким образом, результаты электрофизических и фотолюминесцентных исследований свидетельствуют о том, что примесь кремния присутствует в слоях GaAs в узлах обеих подрешеток как в элементарном виде, так и в виде комплексов с собственными дефектами. Концентрация Si в различных формах зависит от уровня легирования слоев. Так как все исследованные слои имели n -тип проводимости, можно заключить, что основная часть атомов кремния в слоях занимает галлиевые позиции Si_{Ga} , выступая в качестве мелких доноров. При концентрации примеси $n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ атомы кремния занимают не только галлиевые, но и мышьяковые узлы, проявляя амфотерные свойства. При этом атомы примеси в узлах мышьяка могут присутствовать как в виде элементарных акцепторов Si_{As} , так и в виде более сложных дефектов — комплексов с собственными дефектами типа $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$ (полосы ФЛ 1.43 и 1.36 эВ соответственно). Концентрация этих дефектов линейно возрастает с ростом уровня легирования (рис. 2). При концентрации примеси $n > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в слоях появляются и начинают превалировать комплексы, включа-

ющие атом кремния в узле галлия и вакансию галлия $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$, а также пары $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$ (полосы ФЛ 1.2 и 1.48 эВ соответственно). Как можно видеть из рис. 2, концентрация этих комплексов возрастает с ростом уровня легирования более резко — по закону, близкому к квадратичному. В сильно легированных кремнием слоях ($n > 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) основным типом примесных дефектов, наряду с донорами Si_{Ga} , становятся комплексы $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$.

3.2. Влияние ориентации поверхности роста на захват кремния в слое GaAs

Электрофизические параметры слоев GaAs, выращенных на подложках разных ориентаций при постоянном потоке кремния, приведены в таблице. Можно видеть, что концентрация электронов в слоях (100) несколько выше, чем в слоях ориентации (111)A, и составляет $1.2 \cdot 10^{18}$ и $9.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Отметим, что это различие в концентрации электронов не может быть связано с разной температурой роста слоев на поверхностях (111)A и (100), так как, по данным [12], изменение температуры роста в диапазоне от 425 до 520°C не влияет на концентрацию электронов в легированных Si слоях.

Измерения фотолюминесцентных характеристик слоев показали, что в спектрах эпитаксиальных слоев GaAs всех ориентаций наблюдаются те же полосы ФЛ, что и для слоев ориентации (100) с аналогичным уровнем легирования, а именно — полосы с энергиями максимумов 1.51, 1.36 и 1.43–1.44 эВ. Интенсивность этих полос существенно зависит от ориентации поверхности роста. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры ФЛ для слоев ориентации (100) и (111)A. Можно видеть, что интенсивность „примесного“ излучения в области 1.3–1.4 эВ для грани (111)A выше, чем для грани (100). Причем в спектрах слоев ориентации (100) интенсивности обеих примесных полос сравнимы по величине, а в слоях ориентации (111)A преобладает коротковолновое излучение в области 1.43 эВ.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что концентрация примеси кремния в слоях GaAs, захватываемой в различных формах, существенно зависит от ориентации поверхности роста. На

Концентрация носителей заряда в слоях GaAs

Ориентация поверхности	Концентрация электронов, 10^{18} см^{-3}
(100)	1.2
2° (100)	1.3
4° (100)	1.2
8° (100)	1.4
(111)A	0.92
5° (111)A	0.90
6° (111)A	0.92
8° (111)A	0.86

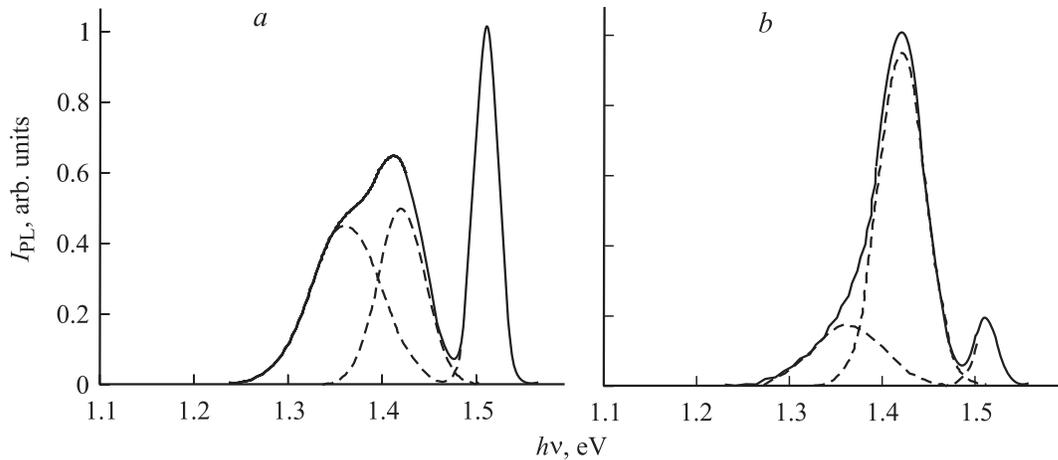


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции эпитаксиальных слоев GaAs ориентации: *a* — (100), *b* — (111)A. Концентрация электронов в слоях составляет $1.2 \cdot 10^{18}$ и $9.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

границы (111)A, по сравнению с гранью (100), понижается концентрация электронов в слоях, т.е. дефектов Si_{Ga} (см. таблицу), и увеличивается концентрация дефектов в подрешетке мышьяка, в основном дефектов Si_{As} (возрастает интенсивность соответствующих полос ФЛ — рис. 3). По данным электрофизических измерений, возрастает также степень компенсации в слоях (от 0.35 до 0.5). Эти результаты говорят о том, что амфотерные свойства кремния сильнее проявляются на грани (111)A, чем на грани (100).

Существование ориентационной зависимости концентрации примесных дефектов в слоях GaAs свидетельствует о том, что их образование зависит от структуры поверхности роста. Различия в структуре сингулярных граней (100) и (111)A связаны с разницей в плотности свободных химических связей на поверхности. Именно с таких позиций объясняется наблюдавшаяся в ряде работ [2–8] повышенная амфотерность кремния в слоях арсенида галлия на грани (111)A, по сравнению с гранью (100). Согласно рассуждениям авторов, на грани (111)A, имеющей по одной оборванной связи на атом, создаются неблагоприятные условия для диссоциации молекул мышьяка и встраивания атомов мышьяка в кристалл (по сравнению с поверхностью (100), имеющей по 2 оборванные связи на атом), и атомы кремния более эффективно конкурируют с атомами мышьяка, встраиваясь в мышьяковые узлы. Таким образом, на грани (111)A наблюдается, как правило, более высокая концентрация акцепторов по сравнению с другими ориентациями, что согласуется и с нашими экспериментами.

Исследование влияния малоугловых отклонений φ от сингулярных граней на свойства слоев GaAs показало, что при разориентации слоев концентрация электронов, т.е. простых примесных дефектов в подрешетке галлия Si_{Ga} , изменяется слабо (см. таблицу).

В то же время концентрация примесных дефектов в подрешетке мышьяка, по данным фотолуминесцентных измерений, существенно зависит от угла отклонения φ . На рис. 4 приведены ориентационные зависимости концентрации акцепторов Si_{As} и комплексов $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$. Можно видеть, что концентрация простых дефектов в подрешетке мышьяка Si_{As} максимальна в обеих сингулярных гранях и уменьшается при разориентации, т.е. наблюдается обычный фасеточный эффект.

Зависимость концентрации комплексов $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$ от угла отклонения вблизи граней (100) и (111)A носит различный характер. Концентрация этих дефектов максимальна на грани (100) и уменьшается при отклонении от нее. При отклонении от сингулярной грани (111)A концентрация комплексов изменяется слабо: сначала несколько возрастает, а затем снижается.

При отклонении от сингулярной грани на поверхности создается рельеф, представляющий собой ступени с террасами, имеющими индексы грани, от которой производится отклонение, и торцами, имеющими индексы той грани, в направлении которой идет разориентация. Размер террас (расстояние между ступенями λ) можно рассчитать, используя выражение

$$N_{\text{st}}h = \text{tg } \varphi,$$

где $N_{\text{st}} = 1/\lambda$ — плотность ступеней, h — их высота, составляющая 2.82 \AA при отклонении от грани (100) и 3.26 \AA при отклонении от грани (111)A. На рис. 4, *a* (кривая *I*) приведена расчетная зависимость $\lambda(\varphi)$. Можно видеть, что с увеличением угла отклонения от сингулярной грани расстояние между ступенями λ уменьшается, что в большей части интервала коррелирует с ходом зависимостей концентрации дефектов Si_{As} и $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$ от φ . Наличие такой корреляции означает, что формирование примесных дефектов в подрешетке

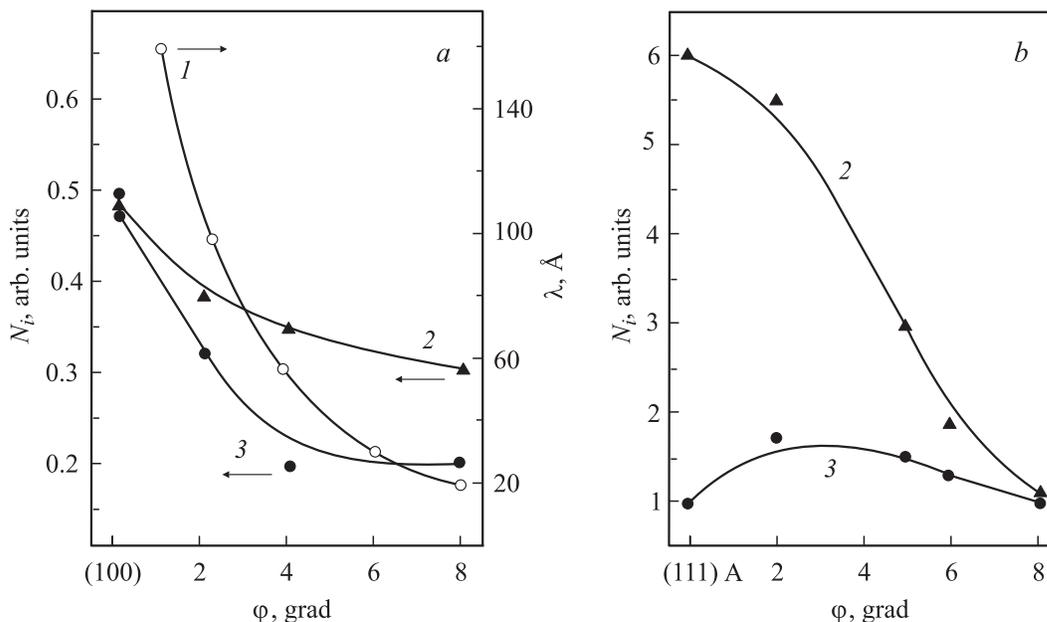


Рис. 4. Расчетная величина расстояния между ступенями λ (1), концентрация дефектов Si_{As} (2) и $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$ (3) в зависимости от угла отклонения ϕ от сингулярной грани: *a* — от грани (100) в сторону плоскости (111)A; *b* — от грани (111)A в сторону плоскости (100).

мышьяка определяется в основном поверхностными процессами, происходящими на террасах поверхности роста.

Таким образом, результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют о том, что существенная доля примеси кремния при молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs входит в решетку в виде комплексов с собственными точечными дефектами. Механизм образования комплексов в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, выращиваемых из газовой фазы, т.е. в условиях достаточно низких температур роста, окончательно не установлен. Зависимость концентрации комплексов от ориентации поверхности роста говорит о том, что их формирование происходит на стадии кристаллизации слоя. Ранее при исследовании процессов роста и легирования GaAs в хлоридной и МОС-гидридной системах нами был предложен механизм, согласно которому примесно-вакансионные комплексы образуются в результате захвата адсорбированных двухатомных примесных молекул. Этот механизм, по-видимому, является достаточно общим для всех примесей, образующих прочные двухатомные молекулы, что было подтверждено термодинамическими расчетами состава адсорбционных слоев и экспериментальными данными по кинетике захвата примесей S, Te, Sn, Ge [9,10,17,18]. Можно предположить, что подобный механизм комплексообразования имеет место и при росте слоев при молекулярно-лучевой эпитаксии. Низкая температура МЛЭ и сильная сегрегация примеси на границе кристалл-(адсорбционный слой) будут увеличивать вероятность как образования сложных ассоциатов в адсорбционном слое, так и их захвата в растущий слой без предварительной диссоциации. Для уточнения

этого вопроса необходимы дальнейшие исследования и, в частности, проведение расчетов состава адсорбционных слоев в системах МЛЭ.

4. Заключение

Результаты, полученные в данной работе, позволяют сделать следующие выводы.

1. При молекулярно-лучевой эпитаксии GaAs атомы кремния входят в решетку не только в виде простых доноров Si_{Ga} , но также в виде элементарных акцепторов Si_{As} и более сложных дефектов — комплексов типа $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{Si}_{\text{As}}$, $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$ и $\text{Si}_{\text{As}}-\text{V}_{\text{As}}$.

2. Концентрация различных типов примесных дефектов в слоях зависит от уровня легирования и ориентации поверхности роста.

3. Амфотерные свойства кремния проявляются на грани (111)A сильнее, чем на грани (100).

4. Формирование примесных дефектов происходит на стадии кристаллизации слоя и определяется структурой ростовой поверхности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 01-02-17280.

Список литературы

- [1] Y. Okano, H. Seto, H. Katahama et al. Jap. J. Appl. Phys., **28**, L151 (1989).
- [2] F. Piazza, L. Pavesi, M. Henini, D. Johnston. Semicond. Sci. Technol., **7**, 1504 (1992).

- [3] A. Chin, P. Martin, P. He et al. Appl. Phys. Lett., **59**, 1899 (1991).
- [4] W.I. Wang, E.E. Mendez, T.S. Kuan, L. Esaki. Appl. Phys. Lett., **47**, 826 (1985).
- [5] Г.Б. Галиев, В.Г. Мокеров, Э.Р. Ляпин, В.В. Сарайкин, Ю.В. Хабаров. ФТП, **35** (4), 421 (2001).
- [6] L. Pavesi, M. Henini, D. Johnston. Appl. Phys. Lett., **66** (21), 2846 (1995).
- [7] T. Ohachi, J.M. Feng, K. Asai et al. Microelectronics J., **30**, 471 (1999).
- [8] В.Г. Мокеров, Г.Б. Галиев, Ю.В. Слепнев, Ю.В. Хабаров. ФТП, **32** (11), 1320 (1998).
- [9] I.A. Bobrovnikova, L.G. Lavrentieva, M.P. Rusaikin, M.D. Vilisova. J. Cryst. Growth, **123**, 529 (1992).
- [10] И.А. Бобровникова, Л.Г. Лаврентьева, С.Е. Торопов. ФТП, **20** (9), 1701 (1986).
- [11] К.Д. Глинчук, К. Лукат, А.В. Прохорович. В кн.: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, под ред. С.В. Свечникова (Киев, Наук. думка, 1982) вып. 1, с. 39.
- [12] К.С. Журавлев, Д.И. Лубышев, В.П. Мигаль, Б.Р. Семягин, Т.С. Шамирзаев. *Тез. докл. 8-й Всес. конф. по росту кристаллов* (Харьков, 1992) т. 1, с. 218.
- [13] Nguen Hong Ky, F.K. Reinhart. J. Appl. Phys., **83** (2), 718 (1998).
- [14] E.W. Williams. Phys. Rev., **168**, 922 (1968).
- [15] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **30**, 1123 (1996).
- [16] Y. Imura, D. Yui, M. Kawabe. *Extended abstracts of the 18th Int. Conf. on Solid State Devices and Materials* (Токуо, 1986) p. 623.
- [17] Л.Г. Лаврентьева, И.А. Бобровникова, М.Д. Вилисова. Изв. вузов. Материалы электрон. техники, № 4, 35 (1998).
- [18] А.Е. Куницын, В.В. Чалдышев, С.П. Вуль, В.В. Преображенский, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин. ФТП, **33** (10), 1187 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of growth conditions on Si incorporation into the A and B sublattices of GaAs during molecular-beam epitaxy

I.A. Bobrovnikova, M.D. Vilisova*, I.V. Ivonin*, L.G. Lavrentieva*, V.V. Preobragenski⁺, M.A. Putjato⁺, B.R. Semjagin⁺, S.V. Subach, S.E. Toropov*

V.D. Kuznetsov Siberian Physicotechnical Institute, 634050 Tomsk, Russia

* Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

+ Institute of Semiconductor Physics

Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Effect of the impurity concentration and crystallographic surface orientation on the Si incorporation into the A and B sublattices of GaAs during molecular-beam epitaxy has been investigated. Epitaxial layers have been grown on GaAs substrates of (100), 2°(100), 4°(100), 8°(100) orientations at 520°C, and on the substrates of (111)A, 2°(111)A, 5°(111)A, 6°(111)A and 8°(111)A orientations at 480°C. Concentration of Si has been varied from 10¹⁷ to 10¹⁹ sm⁻³. It is shown, using electrical and photoluminescence methods, that Si is incorporated into the both sublattices of GaAs not only as simple donors and acceptors (Si_{Ga}, Si_{As}), but also as more complicated defects — the Si_{Ga}-Si_{As}, Si_{Ga}-V_{Ga} and Si_{As}-V_{As} complexes. Concentrations of various forms of impurity in the layers depend on the doping level and crystallographic surface orientation. Amphoteric properties of Si seem to be more remarkable for the (111)A, than for the (100) orientation. It is shown, that impurity defects formation occurs during the crystallization of the GaAs layer and is determined by the surface structure.