

ЛЕГИРОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaAs АКЦЕПТОРНОЙ ПРИМЕСЬЮ Zn ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ РАСТВОРОВ-РАСПЛАВОВ Ga—Bi

Ле Туан, С. В. Новиков, И. Г. Савельев, Д. Н. Шелковников,
Ю. В. Шмарцев

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 11 января 1993 г. Принята к печати 15 января 1993 г.)

Исследованы процессы, происходящие при легировании слоев GaAs акцепторной примесью Zn при жидкофазной эпитаксии из раствора-расплава Ga—Bi. Зависимость толщины эпитаксиальных слоев GaAs : (Zn, Bi) от состава раствора-расплава имеет сложный вид, который объясняется сложным видом кривых изотерм ликвидуса в системе Ga—Bi—As и изменением процессов массопереноса в микронеоднородной жидкой фазе. Методами фотолуминесценции с послойным травлением и Ван-дер-По был исследован характер поведения атомов примеси Zn в эпитаксиальных слоях, на подложках и подложках-спутниках в процессе роста. Даны объяснения нелинейной зависимости концентрации Zn в слоях GaAs от содержания Bi в составе растворителя Ga—Bi, которые связываются с изменением концентрации вакансий в галлиевой подрешетке и с характером диффузионного переноса Zn в жидкой фазе. Постоянный уровень легирования в эпитаксиальном слое GaAs при данном составе растворителя свидетельствует о том, что основным механизмом легирования является захват атомов примеси Zn из жидкой фазы в процессе роста.

Арсенид галлия является одним из основных материалов для создания приборов оптоэлектроники, поэтому задача разработки воспроизводимых и дешевых технологий получения эпитаксиальных слоев GaAs с требуемыми электрофизическими параметрами представляется актуальной. Известно, что наряду с электрически активными примесями легирование изовалентными примесями (ИВП) позволяет контролировать свойства эпитаксиальных пленок GaAs [1]. В частности, легирование ИВП широко используется при выращивании слоев GaAs методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [2–6]. Применение одновременного двойного легирования слоев в процессе роста электрически активной примесью Zn и ИВП Bi позволяет целенаправленно менять свойства материала [4]. ИВП Bi при ЖФЭ смещает стехиометрию растущего кристалла в пользу вакансий Ga, а акцепторная для GaAs примесь Zn встраивается в подрешетку именно на места вакансий Ga [4]. Однако, как показало первое изучение этого вопроса [4], зависимость свойств получаемого слоя от условий выращивания является достаточно сложной и требует тщательного исследования.

Целью данной работы являлось детальное исследование процессов, происходящих при легировании слоев GaAs акцепторной примесью Zn при ЖФЭ из растворов-расплавов Ga—Bi.

1. Методика

Слои GaAs выращивались методом ЖФЭ в горизонтальной кристаллизационной системе, в графитовой кассете сдвигового типа, в потоке очищенного водорода (около 3 л/ч) по технологии, аналогичной опубликованной ранее [4].

Использовались полуизолирующие подложки GaAs с ориентацией (100). Состав растворителя при ЖФЭ варьировался от чистого галлия до чистого висмута, причем большая часть образцов была получена в областях составов раствора-расплава, близких к галлиевому и висмутовому углам, где, как показали предыдущие исследования [1-7], происходит наиболее существенное изменение свойств полученных эпитаксиальных слоев GaAs. Весовое количество легирующей примеси цинка было постоянным для всех составов раствора-расплава 150 мг при массе раствора-расплава 2500 мг. Из-за высокого парциального давления паров Zn при ЖФЭ использовался метод квазизамкнутого объема: отсекаемым кассеты вырезался столб раствора-расплава, который был со всех сторон закрыт графитом, именно из этого объема и проводился рост. Температура начала эпитаксии 800 °С, интервал охлаждения 40 °С при скорости охлаждения порядка 0.5 град/мин. Для выяснения преимущественных — через газовую фазу или из жидкой фазы — путей легирования эпитаксиального слоя Zn в кассете наряду с рабочей подложкой размещалась подложка-спутник, удаленная от рабочего раствора-расплава, а рост проводился на части поверхности рабочей подложки [4].

Для исследования электрофизических свойств полученных в эксперименте слоев GaAs : Zn и подложек использовались описанные ранее [2-4] методики гальваномангнитных измерений по способу Ван-дер-По и фотолюминесценции (ФЛ).

2. Толщина слоев

Во всех полученных эпитаксиальных слоях GaAs : Zn после травления сколов в селективном травителе $\text{KOH} : \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{H}_2\text{O} = 6 : 4 : 50$ помимо металлургической границы раздела подложка—слой наблюдались еще две границы в объеме подложки на глубинах порядка 4 и 6 мкм соответственно от поверхности подложки, причем последние величины слегка изменялись при изменении состава жидкой фазы. Аналогичные картины двух диффузионных границ наблюдаются и на свободных от слоя частях подложки, и на подложках-спутниках. Подобный профиль распределения цинка при диффузии в GaAs неоднократно наблюдался ранее [8, 9] и связывался с зависимостью коэффициента диффузии Zn в GaAs от его концентрации.

На рис. 1 приведена зависимость толщины эпитаксиальных слоев GaAs от состава раствора-расплава. Вид зависимости аналогичен полученному нами ранее [2]. Толщина слоев при незначительных (до ~0.1 ат. долей) добавках висмута в раствор-расплавы слегка возрастает, после чего постепенно снижается по мере возрастания концентрации Bi до ~0.8 ат. долей, затем резко падает и достигает минимальных значений (около 2.5 мкм для данных условий проведения ЖФЭ) при содержании Bi ~0.9 ат. долей, а затем снова возрастает при эпитаксии из раствора-расплава GaAs в чистом висмуте. Факт скачкообразного возрастания толщины слоя при росте из Bi по сравнению с толщинами, полученными из растворов-расплавов, содержащих малые концентрации Ga, был впервые установлен в работе [2]. Однако только тщательные исследования на большом числе образцов, выращенных из растворов-расплавов с малыми концентрациями галлия, позволили уверенно выявить монотонный характер возрастания толщины слоя для составов с содержанием Bi > 0.9 ат. долей, показанный на рис. 1.

Проведенные в последние годы исследования процессов роста эпитаксиальных слоев GaAs из растворов-расплавов, содержащих Bi, позволяют нам следующим образом объяснить вид зависимости, приведенный на рис. 1. Возрастание толщины слоев при малых концентрациях Bi обусловлено, по-видимому, увеличением растворимости As в области с содержанием Bi ~0.1 ат. долей в жидкой фазе галлий—висмут, характеризующейся N-образным видом изотерм ликвидуса [7]. Уменьшение толщины кристаллизующихся слоев при увеличении концентрации Bi

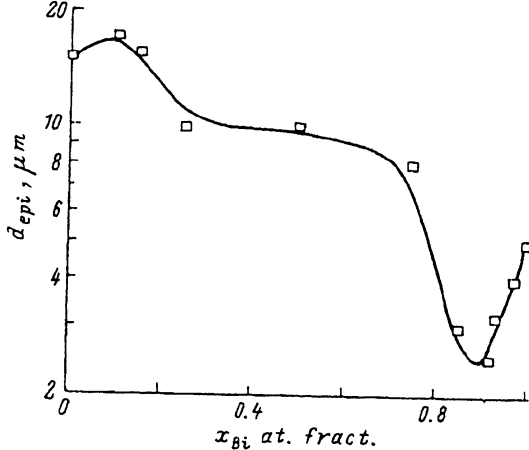


Рис. 1. Зависимость толщины эпитаксиальных слоев GaAs от состава раствора-расплава Ga—Bi.

от 0.1 до 0.9 ат. долей обусловлено как снижением растворимости As, так и уменьшением значения его эффективного коэффициента диффузии [2]. Раствор-расплав Ga—Bi даже при температурах эпитаксии является, по-видимому, микро-неоднородным. И хотя растворимость As в Ga и Bi примерно одинакова, коэффициент диффузии As в висмуте существенно ниже, чем в Ga [2]. Увеличение концентрации Bi приводит к снижению эффективного коэффициента диффузии As за счет снижения доли объема жидкой фазы, занятой галлием. Однако начиная с некоторой критической концентрации Bi ~ 0.8 — 0.9 ат. долей области раствора-расплава, состоящие преимущественно из висмута, перекрываются настолько, что сквозное «протекание» мышьяка по галлиевым «каналам» становится невозможным и поток As к границе роста лимитируется медленными процессами диффузии в висмуте [2], что и обуславливает спад толщины слоев в области содержаний Bi ~ 0.8 — 0.9 ат. долей. Резкое же возрастание растворимости мышьяка [7] приводит к увеличению толщины эпитаксиальных слоев в области чисто висмутовых растворов-расплавов.

3. Распределение атомов Zn

Так как Zn обладает высоким давлением паров и большими значениями коэффициента диффузии в соединениях $A^{III}B^V$, представлялось важным установить механизмы легирования слоев GaAs цинком в процессе ЖФЭ. Для этого проводились исследования спектров фотолюминесценции при послойном травлении как на слоях GaAs : Zn, так и на открытых участках подложек и на подложках-спутниках. Послойное травление GaAs выполнялось в полирующем травителе $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = 2 : 2 : 7$ при температуре $50^\circ C$ со скоростью травления ~ 1.5 мкм/мин и шагом 1 мкм. Для большей точности после каждого травления на интерференционном микроскопе МИИ-4 определяли толщину стравленного слоя.

Известно [10], что при увеличении содержания мелкой водородоподобной примеси в GaAs образующаяся примесная зона перекрывается с зоной проводимости (доноры) или валентной зоной (акцепторы). В результате появляются экспоненциальные хвосты плотности состояний, распространяющиеся в глубь запрещенной зоны, которые приводят к наблюдаемому экспериментально в оптических переходах «эффективному сужению» запрещенной зоны полупроводника, тем большему, чем выше уровень легирования. В спектрах

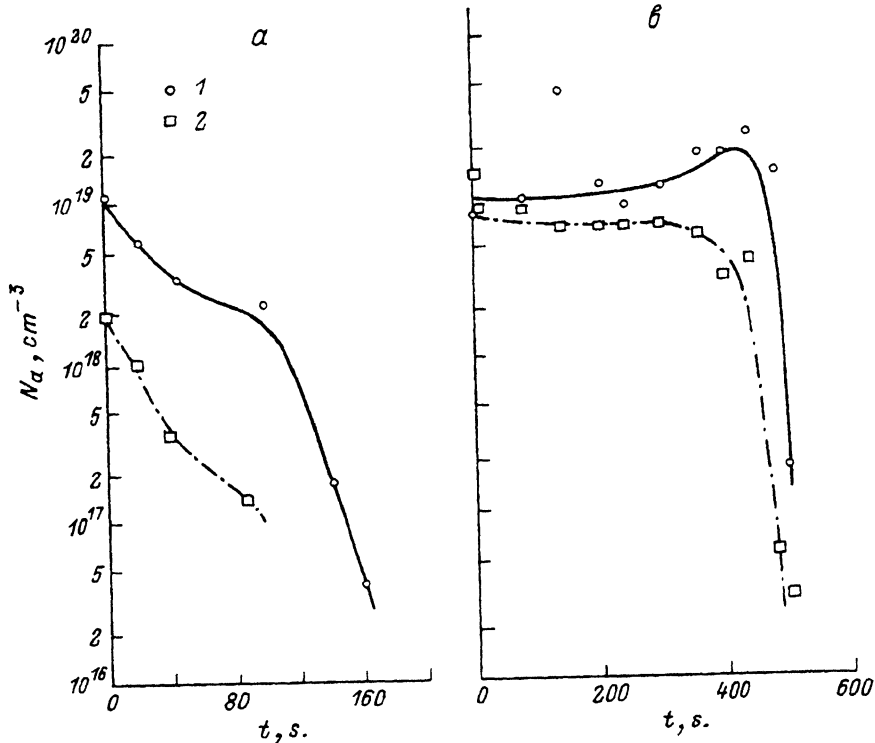


Рис. 2. Профили распределения концентрации свободных дырок по толщине структур, представленные в зависимости от времени травления и определенные по полуширине δ (1) и максимуму $\hbar\omega_{\max}$ (2) ФЛ. a — подложка GaAs; b — структура с эпитаксиальным слоем GaAs: Zn ($x_{\text{Zn}} = 0.25$ ат. долей).

ФЛ p -GaAs это выражается в смещении максимума линии ФЛ $\hbar\omega_{\max}$ в область меньших энергий и в увеличении полуширины линии δ . Поэтому можно использовать метод ФЛ в качестве неразрушающего бесконтактного способа определения концентрации мелких примесей в эпитаксиальном слое GaAs: Zn, а применение послойного стравливания в сочетании с ФЛ позволяет определять и профили распределения примеси по толщине. Концентрацию Zn в GaAs мы определяли из спектров ФЛ по калибровочным кривым, полученным в работе [11], как исходя из положения максимума пика $\hbar\omega_{\max}$, так и по величине полуширины линии δ . Оба подхода имеют свои достоинства и недостатки, поэтому мы приводим оба значения полученных концентраций Zn. Так как глубина возбуждения GaAs: Zn He-Ne-лазером составляет величину 1 мкм, определенные таким образом концентрации свободных дырок являются усредненными по этой толщине.

Типичные профили распределения концентрации свободных дырок по толщине структур, определенные по спектрам ФЛ и коррелирующие с профилями распределения Zn в материале, представлены для подложки на рис. 2, a , для эпитаксиального слоя — на рис. 2, b . На открытых участках рабочей подложки и под эпитаксиальным слоем, так же как и на подложках-спутниках, наблюдается характерный для диффузии Zn в GaAs профиль с изломом, обусловленный зависимостью эффективного коэффициента диффузии Zn в GaAs от его концентрации [8, 9]. Две границы, выявляющиеся в подложке на всех образцах при описанном выше селективном травлении, связаны, по всех вероятности, с особенностями механизмов диффузии цинка. Во всех профилях измеренных образцов

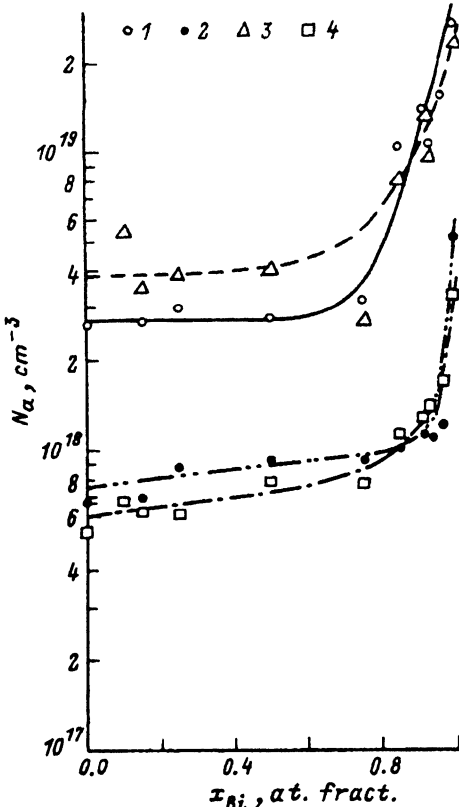
рис. 3. Зависимость концентрации свободных дырок на открытых участках рабочих подложек (1, 2) и на подложках-спутниках (3, 4) GaAs от состава растворов-расплавов Ga—Bi, определенная по полуширине δ (1, 3) и максимуму $h\nu_{\max}$ (2, 4) ФЛ пиков.

было обнаружено наличие небольшого возрастания концентрации цинка в районе гетерограницы подложка—слой, по величине незначительно превышающего погрешность метода и имеющего тенденцию к увеличению при приближении состава растворов-расплавов к висмутовому углу фазовой диаграммы. Этот факт, на наш взгляд, можно трактовать двояко. Во-первых, избыточная концентрация на гетерогранице обусловлена диффузией цинка из газовой фазы в открытую подложку в период гомогенизации раствора-расплава перед процессом роста. Во-вторых, происходит диффузия цинка из растущего слоя в подложку по механизму, аналогичному диффузии Zn в объемный GaAs. При этом в качестве центров накопления цинка на границе подложка—слой могут выступать всякого рода точечные дефекты, присутствующие в достаточном количестве на сдвиговой жидкофазной границе.

Абсолютное количество Zn в GaAs зависит от состава используемого для ЖФЭ раствора-расплава Ga—Bi, но для каждого конкретного образца наблюдается практически постоянная концентрация Zn по всей толщине эпитаксиального слоя.

Постоянный уровень легирования полученных слоев GaAs : Zn при данных температурах роста позволяет утверждать, что основным механизмом легирования слоев цинком является захват примеси из жидкой фазы в процессе роста, хотя при этом высокие значения концентраций Zn в подложках-спутниках и на открытых участках рабочих подложек свидетельствуют о сильном влиянии легирования из газовой фазы, которое также необходимо учитывать при выращивании слоев GaAs : Zn из жидкой фазы.

На рис. 3 приведены зависимости концентрации Zn на открытых участках рабочей подложки и в подложке-спутнике от состава раствора-расплава, полученные из спектров ФЛ с поверхности образцов. Как следует из рис. 3, зависимости практически идентичны. Из этого можно сделать вывод о том, что Zn, диффундирующий через открытую поверхность подложек, попадает на них через газовую фазу, а не путем миграции по поверхности. В противном случае данные по концентрации продиффундировавшего цинка для открытой части рабочей подложки и подложки-спутника, находившейся на значительном расстоянии на другом конце графитовой кассеты, различались бы существенно. Иными словами, появление цинка на поверхности подложек GaAs и его диффузия в них определяются процессами массо-переноса в газовой фазе, а роль миграционных процессов по поверхности чрезвычайно низка.



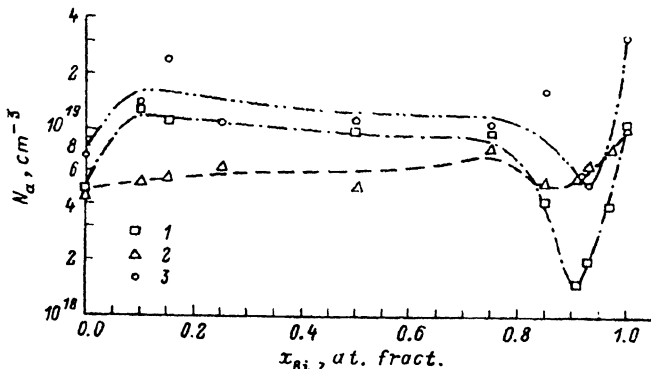


Рис. 4. Зависимость концентрации свободных дырок в эпитаксиальных слоях GaAs:Zn от состава растворов-расплавов Ga—Bi. Приведены результаты, определенные по полуширине δ (1) и максимуму h_{max} (2) ФЛ пика и из гальваномагнитных измерений (3).

4. Роль растворителя

По мере увеличения концентрации Bi в составе растворителя до 0.8 ат. долей концентрация Zn в подложке и в подложке-спутнике практически не зависит от состава растворителя. При концентрациях Bi > 0.8 ат. долей наблюдается резкое возрастание концентрации Zn в подложке, максимальные значения достигаются при росте из раствора-расплава в чистом висмуте.

На наш взгляд, это может быть объяснено процессами переноса Zn в микро-неоднородной жидкой фазе Ga—Bi. Давление Zn над раствором-расплавом будет определяться суммой равновесных давлений, образующихся над выходящими на поверхность раствора-расплава областями, состоящими преимущественно из висмута и галлия. Диффузия же Zn из областей с преимущественным содержанием одного компонента в области с преимущественным содержанием другого компонента, по-видимому, незначительна. Из рис. 3 можно сделать вывод о том, что давление Zn над раствором-расплавом Zn—Bi—As существенно выше, нежели над раствором-расплавом Zn—Ga—As. Провести какие-либо количественные оценки сложно, так как процессы эпитаксии проводились в открытой системе.

На рис. 4 приведена зависимость концентрации Zn в слое GaAs от состава растворителя по данным ФЛ и гальваномагнитных измерений. Следует отметить, что значения, полученные из гальваномагнитных измерений, носят оценочный характер из-за сложности корректного учета шунтирующего канала проводимости по объему подложки, образующегося вследствие диффузии Zn. Как следует из рис. 4, при добавлении Bi в раствор-расплав концентрации Zn в слое практически не меняется до содержаний Bi ~ 0.8 ат. долей. При дальнейшем увеличении концентрации висмута наблюдаются уменьшение концентрации Zn в слое GaAs при минимуме около 0.9 ат. долей Bi, а затем резкий рост концентрации Zn для слоев, выращенных из растворов-расплавов, близких к чисто висмутному растворителю. По сравнению с результатами, полученными при высоких (~875 °C) температурах [4], возрастание концентрации Zn при росте из Bi по сравнению с ростом из чисто галлиевого растворителя менее значительно.

По-видимому, при концентрациях Bi < 0.8 ат. долей весь перенос Zn к поверхности роста осуществляется по галлиевым каналам, что и обуславливает практически независимость концентрации Zn в слое от состава растворителя. Концентрация Zn в галлиевых каналах, если исходить из анализа фазовых диаграмм Ga—Zn и Bi—Zn [12], по-видимому, выше, чем в висмутовых. Когда при концентрациях Bi ~ 0.8 ат. долей начинает прекращаться сквозная проводимость по галлиевым каналам, происходит снижение концентрации Zn в

эпитаксиальном слое GaAs. Одновременно с этим при увеличении концентрации Вi происходит увеличение количества вакансий галлия в подрешетке растущего слоя GaAs [4], а Zn встраивается в процессе роста именно на места вакансий галлия. Данный процесс приводит к резкому возрастанию концентрации вакансий галлия в области растворов-расплавов, близких к чисто висмутовому растворителю [2], что и обуславливает возрастание концентрации Zn в слое GaAs при увеличении концентрации Вi в жидкой фазе >0.9 ат. долей. Ситуация с Zn аналогична процессам, происходящим с примесью Sn при выращивании методом ЖФЭ слоев GaAs из раствора-расплава Ga—Вi [2]. Более низкие температуры эпитаксии (~770 °С) в данной работе по сравнению с [4] приводят к меньшей концентрации вакансий в подрешетке галлия при эпитаксии из висмутовых растворов-расплавов и к меньшим значениям эффективного коэффициента сегрегации Zn, а следовательно, и к меньшему относительному возрастанию концентраций Zn в слое GaAs при росте из Вi по сравнению с ростом из чистого галлия.

Заключение. Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Сложная зависимость толщины эпитаксиального слоя GaAs от состава раствора-расплава Ga—Вi—Zn при ЖФЭ объясняется сложным видом кривых изотерм ликвидуса в этой системе и изменением процессов массопереноса As в микронеоднородной жидкой фазе Ga—Вi.

Концентрация носителей в слое GaAs : Zn при ЖФЭ нелинейно зависит от состава раствора-расплава Ga—Вi. Причинами этого являются увеличение концентрации вакансий в галлиевой подрешетке при возрастании содержания Вi в растворе-расплаве и изменение в зависимости от состава растворителя характера процессов диффузионного переноса Zn в микронеоднородной системе Ga—Вi.

ЖФЭ позволяет выращивать из растворов-расплавов Ga—Вi слои GaAs : Zn с постоянным уровнем легирования, при этом основным механизмом легирования слоя является захват примеси Zn из жидкой фазы в процессе роста.

Авторы благодарны Ю. Ф. Бирюлину за полезные обсуждения экспериментальных результатов и В. А. Писаревской за помощь в проведении гальваномагнитных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Yu. V. Shmartsev. Cryst. Properties and Preparation, 31, 156 (1991).
- [2] Ю. Ф. Бирюлин, В. В. Воробьева, В. Г. Голубев, Л. В. Голубев, В. И. Иванов-Омский, С. В. Новиков, А. В. Осутин, И. Г. Савельев, В. В. Чалдышев, Ю. В. Шмарцев, О. В. Ярошевич. ФТП, 21, 2201 (1987).
- [3] В. В. Воробьева, О. В. Зушинская, В. Б. Лебедев, Ле Туан, С. В. Новиков, Т. А. Полянская, И. Г. Савельев, Ю. В. Шмарцев. ФТП, 25, 1758 (1991).
- [4] Ю. Ф. Бирюлин, В. В. Воробьева, С. В. Новиков, Д. Н. Шелковников. ФТП, 24, 2217 (1990).
- [5] Н. А. Якушева, К. С. Журавлев, О. А. Шегай. ФТП, 22, 2083 (1988).
- [6] M. Panek, M. Ratuszek, M. Tlaczala. Cryst. Res. Techn., 20, 1577 (1985).
- [7] А. М. Гребенюк, С. И. Круковский, А. М. Литвак, Н. А. Чарыков, Ю. П. Яковлев. Письма ЖТФ, 16, 24 (1990).
- [8] U. Gosele, F. Morehead. J. Appl. Phys., 52, 4617 (1981).
- [9] С. Н. Ting, G. L. Pearson. J. Electrochem. Soc., 118, 1454 (1971).
- [10] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках. М. (1973).
- [11] M. Eitenberg, C. J. Nuese. J. Appl. Phys., 46, 3500 (1975).
- [12] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. М. (1962).