

ГЛУБОКИЕ ЦЕНТРЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО С ДОБАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Марков А. В., Омеляновский Э. М., Освенский В. Б.,
Поляков А. Я., Тишкин М. В.

Методами емкостной спектроскопии глубоких уровней и фотоэлектрической релаксационной спектроскопии исследованы монокристаллы арсенида галлия, выращенные методом Чохральского с введением в загрузку оксида галлия. Установлено, что в кристаллах с низким удельным сопротивлением наряду с центром $EL2$ присутствует близкий по энергии центр ELO , концентрация которого растет при увеличении содержания кислорода и не зависит от стехиометрии кристалла. В полуизолирующих кристаллах выявлена электронная ловушка с энергией ионизации 0.7 эВ, поведение которой сходно с поведением центра ELO . Существование глубокого центра, связанного с кислородом, определяет возможность получения полуизолирующих кристаллов арсенида галлия с низким содержанием мелких примесных доноров и акцепторов из расплава, обогащенного галлием.

Введение. Исследования последних лет убедительно показали, что в середине запрещенной зоны кристаллов так называемого «нелегированного» GaAs может присутствовать целый набор глубоких донорных уровней с близкими энергиями ионизации [1-3]. Поскольку такие уровни обеспечивают полуизолирующие свойства материала, практически важным является установление их природы и связи с условиями получения монокристалла. В частности, большой интерес вызывает поведение связываемого с кислородом центра ELO [2], поскольку кислород не только, как правило, присутствует в ростовой аппаратуре (кварц, борный ангидрид и т. д.), но и специально вводится в загрузку с целью уменьшить загрязнение материала кремнием и некоторыми другими примесями (см., например, [4, 5]). В работе [2] исследования этого центра были выполнены на нелегированных или легированных хромом кристаллах GaAs, выращенных главным образом горизонтальным методом Бриджмена. Объектом исследования настоящей работы послужили малодислокационные кристаллы GaAs(In), выращенные методом Чохральского. Кроме того, в настоящей работе впервые исследованы не только кристаллы с низким удельным сопротивлением посредством традиционного метода емкостной спектроскопии глубоких уровней (ЕСГУ), но и полученные в близких условиях кристаллы с полуизолирующими свойствами, спектры уровней которых регистрировали методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (ФЭРС).

1. Исследованные образцы и экспериментальные методики

В работе исследованы кристаллы GaAs, полученные из кварцевых тиглей методом Чохральского с герметизацией расплава слоем B_2O_3 при низком избыточном давлении аргона в камере (0.7 ати). В качестве исходного использовали нелегированный поликристаллический материал, синтезированный направленной кристаллизацией в ампуле либо прямым сплавлением компонентов в тигле при высоком давлении инертного газа. Во всех случаях, кроме кристалла V (табл. 1), состав исходной поликристаллической загрузки был бли-

Таблица 1

Параметры исследованных образцов арсенида галлия

№ образца	Положение образца в слитке (в долях закристаллизованного расплава)	Содержание индия, см ⁻³	Добавка Ga ₂ O ₃ в загрузку, мас%	Электрофизические параметры при 300 К		
				концентрация электронов (*дырок), см ⁻³	подвижность, см ² /В·с	удельное сопротивление, Ом·см
I	0.01	—	8.3·10 ⁻³	7.5·10 ¹⁴	6850	1.2
II	0.17	1.2·10 ²⁰	—	5.4·10 ¹⁵	5300	0.22
III	0.03	1.0·10 ²⁰	8.3·10 ⁻³	1.7·10 ¹⁵	6250	0.58
IV	0.10	1.1·10 ²⁰	0.25	1.7·10 ¹⁵	7500	0.48
V	0.03	1.0·10 ²⁰	0.24	2.4·10 ¹⁴	4700	5.5
VI-1	0.10	8.8·10 ¹⁹	0.25	8.9·10 ⁷	6850	1.0·10 ⁷
VI-2	0.32	1.1·10 ²⁰	0.25	4.5·10 ⁶	5150	2.7·10 ⁸
VII	0.05	8.3·10 ¹⁹	0.10	2.7·10 ⁷	6600	3.5·10 ⁷
VIII-1	0.04	1.0·10 ²⁰	0.10	1.8·10 ⁹	3000	1.1·10 ⁸
VIII-2	0.11	1.1·10 ²⁰	0.10	1.7·10 ⁷	5900	6.2·10 ⁷
VIII-3	0.25	1.3·10 ²⁰	0.10	*5.6·10 ⁸	370	3.1·10 ⁷

зок к стехиометрическому. Кристалл V выращивали из загрузки, содержащей 48.7 ат% мышьяка. Легирование индием осуществляли путем добавления в исходную загрузку InAs с таким расчетом, чтобы в начальной части слитка концентрация индия составила $(0.8 \div 1.0) \cdot 10^{20}$ см⁻³. Кислород добавляли в исходную загрузку в виде соединения Ga₂O₃ [2, 5] в концентрациях от $8.3 \cdot 10^{-3}$ до 0.25 мас%. Для определения электрофизических параметров (удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда) при комнатной температуре использовали стандартные методики измерения электропроводности и коэффициента Холла. Содержание остаточных примесей в кристаллах анализировали методами искровой масс-спектрометрии (кремний, сера, кислород и др.) и инфракрасного поглощения на локальных колебательных модах (углерод). Некоторые параметры образцов, на которых выполнены измерения методами ЕСГУ и ФЭРС, приведены в табл. 1.

Для изучения спектра уровней в образцах с низким удельным сопротивлением использовали вариант метода ЕСГУ, описанный, например, в [2]: в каждой температурной точке измерялась и записывалась в память ЭВМ полная кривая релаксации емкости, строились обычные спектры ЕСГУ с различными временными «окнами» t_1 и t_2 [6], а в «подозрительных» областях спектра анализировались сами кривые релаксации с целью выявления компонент, связанных с релаксацией нескольких близко расположенных ловушек. Спектры снимались в температурном диапазоне 77—400 К. При вычислении концентраций центров с энергией вблизи середины запрещенной зоны делалась поправка на неполное перезаряднение уровней [7]. В некоторых случаях концентрация центров в исследованных образцах оказывалась близкой к концентрации свободных носителей. Это может приводить к ошибке в определении абсолютной концентрации центров, однако, поскольку кривые релаксации емкости с хорошей точностью оставались экспоненциальными, мы надеемся, что ошибка невелика. Метод ФЭРС подробно описан в нашей работе [8]. Это вариант метода ЕСГУ, в котором используется оптическое возбуждение, а вместо релаксации емкости измеряется релаксация тока, что позволяет определять спектры глубоких уровней в полужолирующих кристаллах GaAs [9].

2. Результаты и обсуждение

При выращивании кристаллов нелегированного и сильно легированного индием GaAs из кварцевых тиглей без добавок кислорода типичные концентрации кремния в кристаллах составляли $(5 \div 10) \cdot 10^{15}$, а [углерода] — $(0.7 \div 4) \times 10^{15}$ см⁻³. Соответственно получаемые кристаллы, как правило, имели низкое удельное сопротивление (0.1—10 Ом·см) при *n*-типе проводимости (образец II). Добавка в загрузку всего лишь $8.3 \cdot 10^{-3}$ мас% Ga₂O₃ в случае нелеги-

рованного материала, согласно известным результатам [5], приводит к резкому снижению уровня загрязнения кристаллов кремнием ($5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в образце I). В сильно легированных индием кристаллах при такой добавке Ga_2O_3 содержание Si падает только до $(1 \div 2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (образец III), а на уровень $1 \div 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ удается выйти только при концентрациях Ga_2O_3 в исходной нагрузке на уровне 0.05—0.25 мас% (образцы IV—VIII). Причины различия между нелегированными и легированными In кристаллами будут рассмотрены в отдельной работе. Добавка Ga_2O_3 приводит также и к снижению концентрации углерода ниже предела обнаружения использованного метода ($< 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). В результате получаемые кристаллы по-прежнему имеют низкое удельное сопротивление, обусловленное присутствием серы в концентрациях $(0.5 \div 2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (образцы I, III—V). Для получения кристаллов с высоким удельным сопротивлением во флюс погружали нагретый графит [10], что обеспечивало содержание углерода на уровне $(2 \div 4) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ даже при высоких концентрациях Ga_2O_3 (образцы VI—VIII). Таким образом, различия в электрических свойствах кристаллов (высокое и низкое удельное сопротивление) обусловлены главным образом различным соотношением концентраций мелких примесных доноров и акцепторов при близких тепловых условиях получения и стехиометрии расплава. Это дает веские основания для сопоставления результатов, полученных методами ЕСГУ и ФЭРС.

Таблица 2

Глубокие центры, выявленные методом ЕСГУ в кристаллах с низким удельным сопротивлением

№ образца	Концентрация центров, см^{-3}						
	EL14	EL8	EL6	EL3	EL2 + EL0 *	EL2	EL0
I	$1.0 \cdot 10^{14}$	$7.2 \cdot 10^{14}$	$1.9 \cdot 10^{15}$	$4.0 \cdot 10^{14}$	$9.0 \cdot 10^{15}$ (377)	$6.3 \cdot 10^{15}$	$2.7 \cdot 10^{15}$
II	—	—	$1.0 \cdot 10^{15}$	$1.9 \cdot 10^{14}$	$4.0 \cdot 10^{15}$ (381)	$3.2 \cdot 10^{15}$	$8.0 \cdot 10^{14}$
III	—	$9.5 \cdot 10^{14}$	$4.2 \cdot 10^{15}$	$1.8 \cdot 10^{14}$	$6.2 \cdot 10^{15}$ (378)	$4.4 \cdot 10^{15}$	$1.8 \cdot 10^{15}$
IV	$7.6 \cdot 10^{14}$	$1.2 \cdot 10^{15}$	$4.1 \cdot 10^{15}$	$2.3 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{16}$ (369)	$5.0 \cdot 10^{15}$	$5.0 \cdot 10^{15}$
V	$5.8 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{14}$	$3.5 \cdot 10^{13}$	$3.5 \cdot 10^{13}$	$3.4 \cdot 10^{15}$ (364)	$3.0 \cdot 10^{14}$	$3.1 \cdot 10^{15}$

Примечание. * В скобках указана температура пика (в К).

Результаты, полученные методом ЕСГУ, приведены в табл. 2. При описании спектров, полученных этим методом, используется общепринятая номенклатура центров, предложенная в работе [11]. Наибольший интерес здесь вызывает поведение пика вблизи 400 К. Как и авторы работы [2], мы обнаружили, что температура пика закономерно снижается при увеличении содержания кислорода в исходной нагрузке. Анализ кривых релаксации указывает на присутствие двух центров с очень близкими энергиями ионизации (0.8 эВ), но различными сечениями захвата ($1 \cdot 10^{-13}$ и $4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ соответственно). Параметры этих центров практически совпадают с параметрами центров EL2 ($E_a = 0.81 \text{ эВ}$, $\sigma = 1.2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$) и EL0 ($E_a = 0.83 \text{ эВ}$, $\sigma = 4.8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$), полученными в работе [2]. При этом центр EL0 авторы работы [2] связывали с присутствием в кристалле кислорода. В табл. 2 приведены рассчитанные концентрации EL2 и EL0 в наших образцах GaAs. Следует отметить, что, во-первых, концентрация EL0 значительно ниже общей концентрации кислорода, присутствующего в кристаллах [в образцах IV—VIII, по данным масс-спектрального анализа, содержание кислорода составляет $(5 \div 10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$]. Во-вторых, нужно обратить внимание на образец V, выращенный из расплава, обогащенного галлием. Как и следовало ожидать, в этом образце резко упала концентрация EL2 (и всех других электронных ловушек). Однако концентрация EL0 соответствует концентрациям этого центра, наблюдаемым в других кристаллах, выращенных

с добавкой большого количества кислорода. Два указанных выше обстоятельства позволяют заключить, что центр ELO — это, скорее всего, комплекс кислорода с точечным структурным дефектом, концентрация которого не зависит от стехиометрии. В этом смысле наши данные соответствуют модели центра ELO , предложенной в работе [12], согласно которой этот центр является комплексом кислорода с дивакансией $V_{Ga}V_{As}$.

В табл. 3 приведены концентрации различных глубоких центров в полупроводящих кристаллах, выращенных с большими добавками кислорода. В этой серии образцов обнаружены одна дырочная ловушка $H1$ с энергией вблизи $E_c+0.4$ эВ и сечением захвата $1 \cdot 10^{-12}$ см² и пять электронных ловушек со следующими параметрами: $E1$ ($E_c-0.3$ эВ, $7 \cdot 10^{-11}$ см²), $E2$ ($E_c-0.35$ эВ

Таблица 3

Глубокие центры, выявленные методом ФЭРС
в кристаллах с высоким удельным сопротивлением

№ образца	Концентрация центров, см ⁻³					
	$E1$ ($EL3$)	$E2$ ($EL6$)	$E3$ ($EL3$)	$E4$ ($EL2$)	$E5$ (ELO)	$H1$
VI-1	—	$8 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$	—
VI-2	—	—	—	$3 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{15}$	—
VII	—	$6 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{14}$
VIII-1	$5 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{14}$
VIII-2	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{14}$
VIII-3	—	—	—	—	$7 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{14}$

$1.5 \cdot 10^{-13}$ см²), $E3$ ($E_c-0.5$ эВ, $5 \cdot 10^{-14}$ см²), $E4$ ($E_c-0.8$ эВ, $5 \cdot 10^{-12}$ см²) и $E5$ ($E_c-0.7$ эВ, $1 \cdot 10^{-12}$ см²). Сопоставление данных ЕСГУ и ФЭРС не всегда однозначно, поскольку, во-первых, в методе ЕСГУ дырочные ловушки не обнаруживаются, а во-вторых, потому, что из-за разных условий эксперимента могут сильно различаться определяемые двумя методами сечения захвата [13]. Тем не менее большой опыт исследований полупроводящих кристаллов GaAs методом ФЭРС позволяет, как нам кажется, соотносить обнаруженные уровни $E1-E4$ с известной номенклатурой для кристаллов с низким удельным сопротивлением так, как это представлено в табл. 3. Следует, правда, отметить, что, согласно работе [14], с центром $EL2$ связан отрицательный пик в спектре ФЭРС (в наших условиях для $t_1=100$ и $t_2=1000$ мс он обычно наблюдается при 350 К), а не положительный пик около 320 К, как считаем мы. Однако против такой интерпретации свидетельствует тот факт, что существует много полупроводящих образцов, в которых отрицательный пик не наблюдается, но мы пока не встречали образцов, в которых не было бы пика около 320 К. Таким образом, наша интерпретация (и интерпретация работы [13]) кажется нам более обоснованной.

Как и в кристаллах с низким удельным сопротивлением, центры $EL2$ — далеко не единственные глубокие центры, присутствующие в значительной концентрации. Довольно высока концентрация ловушек $E2$, $E3$, $H1$, и особенно центра $E5$, который не встречался в нелегированных кристаллах, выращенных без добавления кислорода. Показательными являются данные для кристалла VIII, для которого измерения выполнены на трех образцах, вырезанных из центральной части слитка на различных расстояниях от затравки. По мере того как кристалл обогащается галлием (что является особенностью получения кристаллов на установках низкого давления), концентрация электронных ловушек $E1-E4$ падает, а концентрация дырочных ловушек $H1$ несколько возрастает, что хорошо совпадает с поведением различных ловушек в GaAs, уже описанным в [9]. В то же время концентрация центров $E5$ изменяется незначительно. В целом поведение $E5$ очень напоминает поведение ELO в образцах с низким удельным сопротивлением. Как нам кажется, различие в параметрах центров, выявленных методами ЕСГУ и ФЭРС, можно объяснить раз-

ными условиями измерений, хотя параметры центра $E5$ похожи на параметры центра $EX2$ из семейства $EL2$, обнаруженного в работе [3] методом ЕСГУ в образцах, выращенных методом Бриджмена и подвергнутых отжигу при высоких температурах. Отметим, что авторы этой работы наблюдали практически же номенклатуру глубоких центров, причем мелкие электронные ловушки $EL14$ (в работе [3] $EL9$), $EL8$ и $EL6$ они считают принадлежащими к одному семейству. Однако интерпретация работы [3], связывающая центры $EL6$ с диванансией $V_{Ga}V_{As}$, не согласуется с очевидной зависимостью концентрации этого центра от стехиометрии (см. табл. 2, а также работу [9]).

Таким образом, введение кислорода при выращивании кристаллов по методу Чохральского приводит к появлению глубоких центров вблизи середины запрещенной зоны с концентрацией на уровне 10^{15} — 10^{16} см $^{-3}$. Этим фактом определяется возможность получения «высокочистого» (с концентрациями примесных мелких доноров и акцепторов $\ll 10^{15}$ см $^{-3}$) полуизолирующего GaAs на установках низкого давления из обогащенного галлием расплава. Свойства такого материала с низкой концентрацией $EL2$ будут определяться компенсацией центров $EL0$ связанными с собственными точечными дефектами мелкими акцепторами с энергией ионизации 0.078 эВ, концентрация которых при избытке галлия в расплаве достаточно велика [15].

В заключение отметим, что нами не обнаружено каких-либо качественных изменений спектров глубоких центров, обусловленных введением в кристаллы больших концентраций индия. Некоторые количественные изменения (например, изменение концентрации $EL2$) связаны, по-видимому, с изменением стехиометрии кристалла при легировании.

Авторы выражают благодарность Ю. Н. Большевой за помощь в работе, М. А. Ильину и Д. В. Кормилицыну за определение содержания остаточных примесей, Е. Ф. Астаховой за изготовление барьеров Шоттки.

Список литературы

- [1] Taniguchi M., Ikoma T. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 11. P. 6448—6451.
- [2] Lagowski J., Lin D. G., Aoyama T., Gatos H. C. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. N 3. P. 336—338.
- [3] Min S. K., Kim E. K., Cho H. Y. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 9. P. 4422—4425.
- [4] Woods J. F., Ainslie N. G. // J. Appl. Phys. 1963. V. 43. N 5. P. 1469—1475.
- [5] Oliver J. R., Fairman R. D., Chen R. T., Yu P. W. // Electron. Lett. 1981. V. 17. N 5. P. 839—841.
- [6] Lang D. V. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 6. P. 3023—3030.
- [7] Martin G. M., Mittonnean A., Pons D. et al. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 8. P. 3855—3882.
- [8] Омеляновский Э. М., Поляков А. Я., Райхштейн В. И., Рытова Н. С. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 8. С. 1465—1468.
- [9] Марков А. В., Омеляновский Э. М., Освенский В. Б. и др. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 44—48.
- [10] Большева Ю. Н., Ильин М. А., Марков А. В. и др. // Высокочистые вещества. 1989. Т. 2. В. 4. С. 210—214.
- [11] Martin G. M., Mittonnean A., Miccea A. // Electron. Lett. 1977. V. 14. N 7. P. 191—193.
- [12] Wager J. F., Van Vechten J. A. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 10. P. 4192—4195.
- [13] Martin G. M., Bois D. // Electrochem. Soc. Proc. 1987. V. 78. N 3. P. 32—40.
- [14] Kremer R. G., Arikan M. C., Abele J. C., Blakemore J. C. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 6. P. 2424—2431.
- [15] Elliot K. R., Holmes D. E., Chen R. T., Kirkpatrick C. G. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. N 10. P. 898—901.

Государственный
научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Получена 11.10.1989
Принята к печати 4.11.1989