

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА $\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x$ ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ GaAs, СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ ГЕРМАНИЕМ

Журавлев К. С., Якушева Н. А.

Изучена зависимость интенсивности и состава длинноволновых полос низкотемпературной ФЛ в слоях (100) СЛ GaAs : Ge от состава галлий-висмутовой расплава. Установлено, что в диапазоне составов $0 \leq x_{\text{Bi}} \leq 0.8$ в спектрах ФЛ p -GaAs : Ge присутствует две длинноволновые полосы C с $\hbar\omega = 1.32$ эВ и D с $\hbar\omega = 1.19$ эВ, интенсивность которых возрастает с ростом доли висмута в расплаве. Интенсивность этих полос в сильно легированных слоях, полученных из расплавов с $x_{\text{Bi}} \approx 0.9$, уменьшается. При $x_{\text{Bi}} > 0.9$ наблюдаются инверсия типа проводимости и изменение состава длинноволновых полос: исчезновение полосы C и появление полосы C' , энергия максимума которой увеличивается с ростом уровня легирования в диапазоне $\hbar\omega = 1.23 - 1.27$ эВ, и полосы E с $\hbar\omega \approx 1.05$ эВ. Интенсивность полос C' и D в n -GaAs : Ge увеличивается с ростом x_{Bi} .

Анализ полученных результатов подтверждает гипотезу о том, что полосы C и D обусловлены комплексами, в состав которых входят пара атомов германия и точечный дефект: в состав комплекса C входит вакансия мышьяка, а в состав комплекса D , вероятно, мышьяк в междоузлии или мышьяк на месте галлия.

Настоящая работа продолжает исследование процессов комплексообразования при жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) p -GaAs, сильно легированного германием. В предыдущих работах [1, 2] мы показали, что в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) эпитаксиальных слоев присутствуют длинноволновые полосы, связанные с рекомбинацией через уровни комплексов, образованных атомами Ge и собственными точечными дефектами (ТД) GaAs. В данной работе для получения дополнительной информации о составе комплексов мы изучали спектроскопические параметры полос ФЛ слоев GaAs : Ge, полученных из галлий-висмутовых расплавов разного состава, используя известный факт, что изменение состава растворителя в ЖФЭ изменяет ансамбль собственных ТД в кристаллизующемся GaAs [3, 4].

Экспериментальная методика

Слои выращивали на подложках полупроводящего GaAs ориентации (100) в интервале температур от 850 до 820 °C со скоростью охлаждения ≈ 0.8 град/мин. Их толщина в зависимости от состава растворителя изменялась в пределах 8–30 мкм. Были выращены две серии слоев, каждая с постоянной концентрацией германия в жидкой фазе: 1) $x_{\text{Ge}} = 0.30$ ат%, 2) $x_{\text{Ge}} = 3.0$ ат%. Концентрацию и подвижность свободных носителей заряда в слоях определяли методом Ван-дер-Пау с холл-фактором, равным 1.

Спектры ФЛ измеряли при 77 К на автоматизированной установке, описанной в [1]. ФЛ возбуждалась излучением He—Ne-лазера с длиной волны 6328 Å и плотностью 10 Вт/см².

Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены зависимости концентрации носителей заряда и их подвижности при комнатной температуре в исследованных слоях от концентрации висмута в растворителе x_{Bi} . Эти данные согласуются с результатами пре-

дыдущих работ [5, 6] и свидетельствуют о том, что увеличение x_{Bi} приводит к увеличению коэффициента распределения германия и к перераспределению его по подрешеткам GaAs вплоть до инверсии типа проводимости. Отсутствие увеличения концентрации носителей заряда в слоях второй серии ($x_{\text{Ge}}=3.0$ ат%) при инверсии типа проводимости связано с тем, что в слоях, выращенных из висмута при $x_{\text{Ge}} > 0.5$ ат%, концентрация электронов практически не зависит от x_{Ge} .

На рис. 2 представлены спектры ФЛ для слоев первой серии. Доминирующей является полоса зона-акцепторной рекомбинации *B*. Кроме нее, в спектрах присутствует широкая длинноволновая полоса, которая, как было показано в работе [2] для слоев *p*-GaAs : Ge, выращенных из расплава галлия, состоит из двух сильно перекрывающихся полос *C* и *D*, форма которых близка к гауссовой.

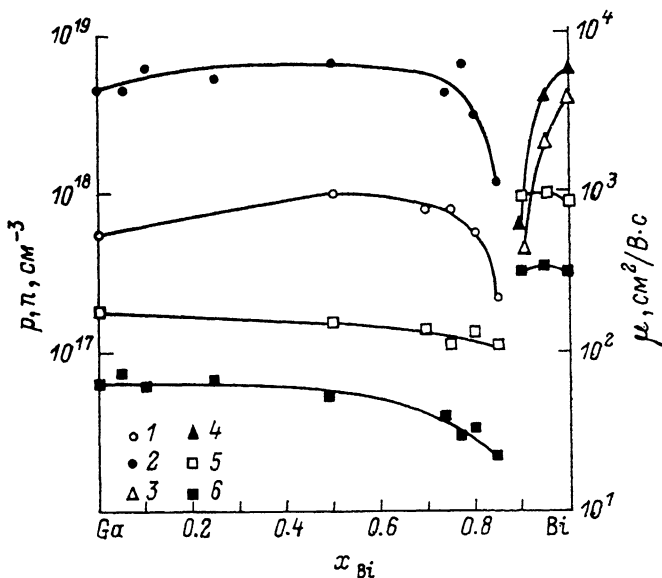


Рис. 1. Зависимость концентрации и подвижности носителей заряда при 300 К от концентрации висмута в растворителе.

$x_{\text{Ge}} = 0.30$ ат%: 1 — концентрация дырок, 3 — концентрация электронов, 5 — подвижность носителей; $x_{\text{Ge}} = 3.0$ ат%: 2 — концентрация дырок, 4 — концентрация электронов, 6 — подвижность носителей.

С увеличением x_{Bi} изменяются энергетическое положение и форма полосы *B* (рис. 3). Эти изменения в совокупности с изменением электрических свойств слоев объясняются следующим образом. С возрастанием концентрации висмута в расплаве до $x_{\text{Bi}} \approx 0.5-0.6$ происходит возрастание концентрации Ge в слоях (причины этого обсуждалось в [6]), что приводит к уширению примесной зоны и, как следствие, к уширению полосы *B*. При дальнейшем увеличении x_{Bi} резко возрастает степень компенсации с одновременным увеличением концентрации Ge в слоях, в результате чего происходит развитие монотонно спадающих в глубь запрещенной зоны «хвостов» плотности состояний [7]. Вследствие этого полоса *B* уширяется и сдвигается в длинноволновую часть спектра. При $x_{\text{Bi}} > 0.9$ наблюдаются инверсия типа проводимости и рост концентрации донорного германия Ge_{Ga} , а степень компенсации несколько снижается. Полоса краевой ФЛ состоит из двух полос — зона-зонной (*A*) и зона-акцепторной рекомбинации — и с увеличением x_{Bi} смещается в коротковолновую область. Наблюдение интенсивной полосы *B* в этих слоях свидетельствует о том, что концентрация акцепторного германия Ge_{As} с ростом x_{Bi} также возрастает. Появление полосы *A* приводит к значительному уширению краевой полосы.

Для получения информации о составе и концентрации комплексов спектры ФЛ были разложены на составляющие по методике, описанной в [1]. Спектры ФЛ слоев *p*-типа независимо от состава растворителя (до $x_{\text{Bi}} \leq 0.8$) хорошо

аппроксимируются суммой краевой полосы B и тех же двух длинноволновых полос C и D с неизменными параметрами $\hbar\omega_C = (1.31 \pm 0.01)$ эВ, $\sigma_C = (55 \pm 2)$ мэВ и $\hbar\omega_D = (1.19 \pm 0.01)$ эВ, $\sigma_D = (54 \pm 2)$ мэВ, которые были обнаружены нами в спектрах ФЛ слоев GaAs : Ge, выращенных из расплава галлия [2]. Затем были вычислены отношения интегральных интенсивностей элементарных полос $I_{C,D}$ к интегральной интенсивности краевой полосы I_B . В работе [2] было показано, что эти отношения при выполнении ряда условий пропорциональны отношению

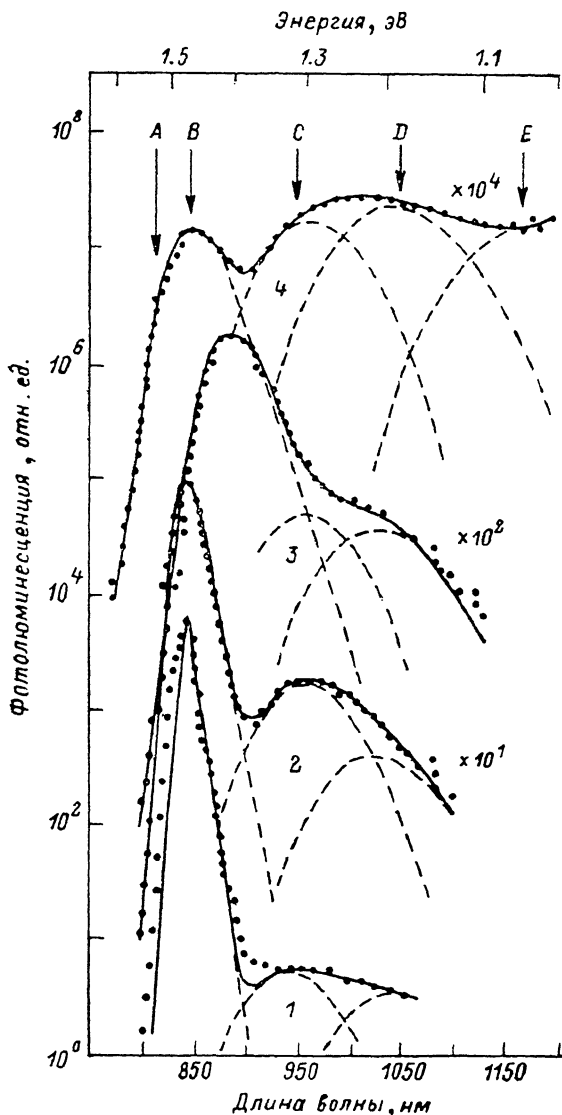


Рис. 2. Спектры ФЛ слоев серии с $x_{Ge} = 0.30$ ат%.

x_{Bi} , ат%: 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 0.9, 4 — 1.0. Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — аппроксимация спектра суммой элементарных полос, штриховые — расчет элементарных полос.

концентраций центров рекомбинации. Отношения $S_{C,D} = I_{C,D}/I_B$ в зависимости от x_{Bi} при разных x_{Ge} представлены на рис. 4. Из этого рисунка видно, что с увеличением x_{Bi} величины $S_{C,D}$ возрастают, при этом интенсивность полосы D (концентрация комплексов D) увеличивается быстрее, чем интенсивность полосы C (концентрация комплексов C). В области сильной компенсации ($x_{Bi} \approx 0.9$) величина $S_{C,D}$ падает, в этом случае сказать что-либо определенное о составе длинноволновых полос сложно. При $x_{Bi} > 0.9$ интенсивность длинноволновых полос снова возрастает, а их состав изменяется, что наблюдалось ранее в работах [8, 9]. Следует отметить, что при $x_{Bi} > 0.6$ даже при сравнительно малых

уровнях возбуждения (≤ 10 Вт/см²) интенсивность полос C и D зависит сублинейно от уровня возбуждения, что усложняет количественный анализ полученных результатов. Однако ввиду небольшого отклонения от линейности зависимости $S_{C,D} = f(x_{Bi})$ качественно отражают выявленные закономерности.

Наиболее наглядно изменение состава длинноволновых полос проявляется в спектрах ФЛ слоев n -GaAs:Ge, выращенных из расплава висмута. Эти спектры для слоев с разным уровнем легирования и аппроксимация их расчетными кривыми приведены на рис. 5. Кроме интересующих нас полос, спектры содержат полосы A и B , а при низком уровне легирования — полосу с энергией максимума $\hbar\omega_m = 1.36$ эВ, которая в работе [9] связывалась с фоновым загряз-

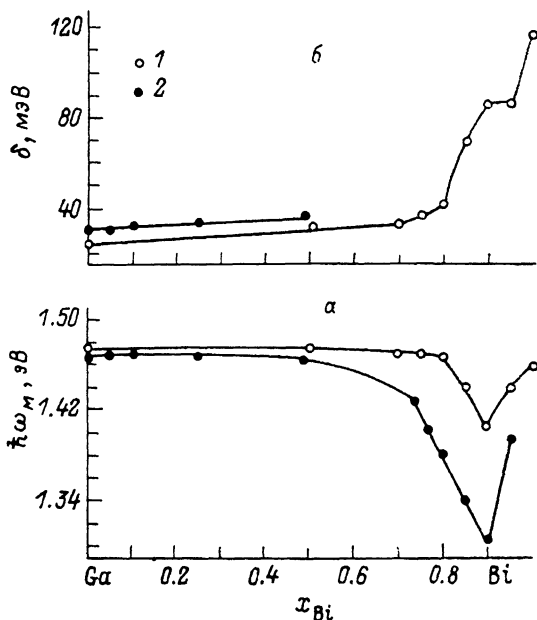


Рис. 3. Зависимость энергетического положения (а) и полуширины краевой полосы (б) от концентрации висмута в жидкой фазе.

x_{Ge} , ат%: 1 — 0.30, 2 — 3.0.

нением медью. Однако за эту полосу может быть ответствен и комплекс на основе вакансии галлия [10], что не противоречит всей совокупности имеющихся в настоящее время результатов.

Длинноволновая часть спектра может быть аппроксимирована суммой трех гауссовых кривых: C' , D , E . Полоса C , доминирующая в длинноволновой области спектров ФЛ слоев p -типа проводимости, в слоях n -типа исчезает, появляется полоса C' , энергетическое положение максимума которой смещается в коротковолновую сторону с ростом уровня легирования от $\hbar\omega_{C'} = 1.23$ до 1.27 эВ, а ширина остается постоянной $\sigma_{C'} = (55 \pm 2)$ мэВ. Параметры полосы D не изменяются. Полоса E , которая наблюдается в спектрах слоев с $n > 1 \times 10^{18}$ см⁻³, находится на краю спектральной области чувствительности используемого фотоприемника, и поэтому точное определение ее параметров невозможно.

Обсуждение результатов

В работе [2] было установлено, что полосы C и D связаны с рекомбинацией через уровни комплексов, образованных атомами германия и ТД GaAs, и высказано предположение о составе этих комплексов: комплекс C состоит из пары атомов германия в соседних узлах решетки и вакансии мышьяка ($Ge_{As}Ge_{Ga}V_{As}$), а комплекс D — из той же пары атомов германия и междоузельного мышьяка или мышьяка на месте галлия ($Ge_{As}Ge_{Ga}As_i$) или ($Ge_{As}Ge_{Ga}As_{Ga}$). Проанали-

зируем полученные в данной работе зависимости концентрации комплексов от состава жидкой фазы с точки зрения предполагаемого состава этих комплексов.

Изменение состава жидкой фазы изменяет концентрации ТД, а следовательно, концентрацию легирующей примеси и распределение ее по подрешеткам GaAs. Если при выращивании из галлия состав GaAs смещен в сторону избытка металлического компонента, то при выращивании из висмута он приближается к стехиометрическому. Как показал расчет [4], в этом случае возрастают концентрации вакансий галлия $[V_{Ga}]^1$ и междоузельного мышьяка $[As_i]$, а концентрация вакансий мышьяка $[V_{As}]$ падает. Изменение соотношения концентраций вакансии в анионной и катионной подрешетках GaAs при переходе к висмутовому расплаву подтверждается и изменением коэффициентов распределения примесей, встраивающихся в ту или иную подрешетку [11]. Методом DLTS в слоях GaAs, выращенных из висмута, был обнаружен глубокий уровень $EL2$ [3], который обычно отсутствует в GaAs, полученном из галлиевого расплава, и который связывают с дефектом перестановки — As_{Ga} . Однако при анализе полученных зависимостей необходимо учитывать, что при увеличении x_{Bi} от 0 до 0.7 из-за падения растворимости мышьяка в растворителе [12] тенденция в изменении ансамбля ТД может быть прямо противоположной или эти изменения могут быть незначительными. Действительно, увеличение кон-

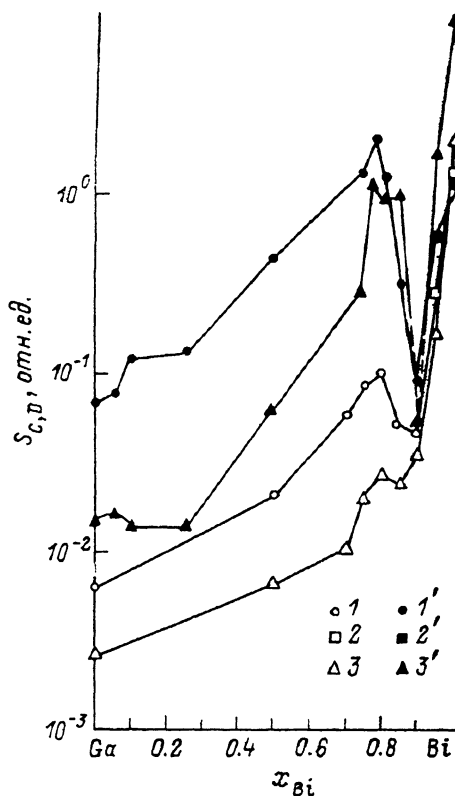


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности полос C, C' и D от концентрации висмута в жидкой фазе.

$x_{Ge} = 0.30$ ат%: 1 — S_C , 2 — $S_{C'}$, 3 — S_D ; $x_{Ge} = 3.0$ ат%: 1' — S_C , 2' — $S_{C'}$, 3' — S_D .

центрации дырок примерно в 2 раза при увеличении x_{Bi} от 0 до 0.6 свидетельствует о том, что $[V_{As}]$ увеличивается, а не уменьшается. Об изменении $[As_i]$ сказать что-то определенное на основе имеющихся данных сложно. Анализ зависимости электрофизических характеристик и формы краевой полосы ФЛ от состава растворителя показал, что с увеличением x_{Bi} $[Ge_{As}]$ и $[Ge_{Ga}]$ возрастают во всем диапазоне x_{Bi} .

Таким образом, из вышеизложенного следует, что концентрации практически всех дефектов, входящих, как мы полагаем, в состав комплексов C и D, возрастают с ростом x_{Bi} от 0 до 0.8, что и приводит к увеличению концентрации комплексов. Это подтверждает предложенную модель комплексов.

Уменьшение интенсивности длинноволновых полос в области сильной компенсации ($x_{Bi} \approx 0.9$) может быть обусловлено либо непропорциональностью интенсивности этих полос концентрации комплексов, либо уменьшением концентрации комплексов из-за уменьшения концентрации ТД, потому что при росте слоев условие электронейтральности в сильно легированных (СЛ) сильно компенсированных слоях определяется примесными донорами и акцепторами и не происходит генерации ТД, как в случае слабо компенсированных СЛ слоев [2, 13].

¹ Символы, заключенные в квадратные скобки, означают концентрации соответствующих ТД в слоях.

Исчезновение в спектрах ФЛ слоев n -GaAs : Ge полосы C свидетельствует в пользу предполагаемого состава комплекса C . Действительно, инверсия типа проводимости и изменение состава глубоких центров (исчезновение полосы C и появление полос C' и E) происходят при значении $x_{\text{Вi}}$, при котором растворимость GaAs в $\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x$ -расплаве минимальна [12]. Известно [14], что из-за высокой степени амфотерности Ge его распределение по подрешеткам определяется прежде всего отношением соответствующих вакансий. Поэтому, оче-

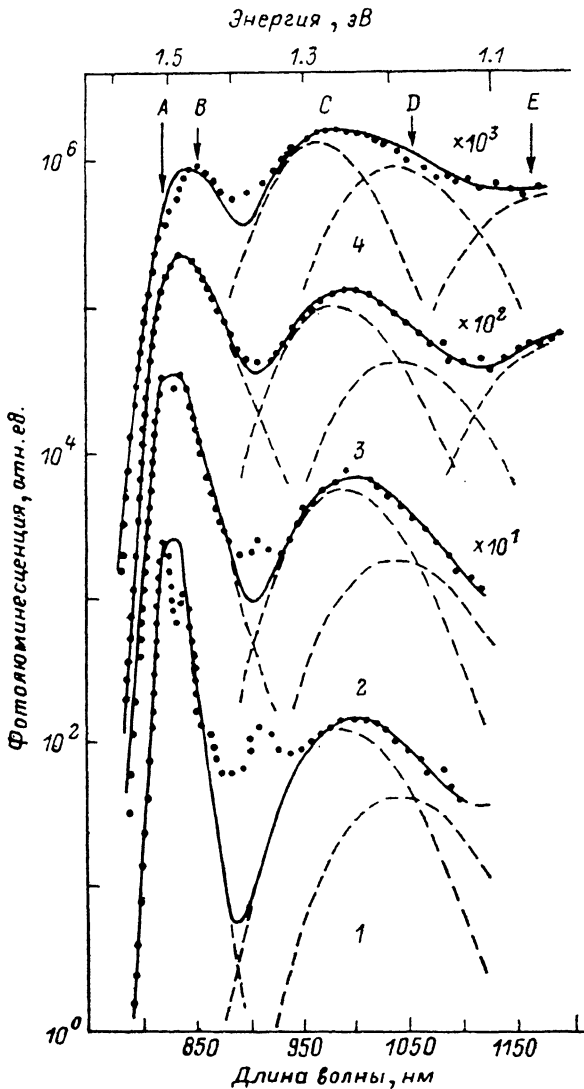


Рис. 5. Спектры ФЛ слоев, выращенных из висмутового расплава с различной концентрацией германия.

n , см⁻³: 1 — $2.6 \cdot 10^{17}$, 2 — $4.5 \cdot 10^{18}$, 3 — $2.2 \cdot 10^{19}$, 4 — $4.1 \cdot 10^{19}$.

видно, при $x_{\text{Вi}} > 0.9$ концентрация вакансий галлия начинает превышать концентрацию вакансий мышьяка, в результате чего образуется новый по составу комплекс, а в спектре ФЛ появляется новая длинноволновая полоса (C' или E).

Увеличение интенсивности полосы D по сравнению с интенсивностью полосы C' в спектрах ФЛ слоев n -типа также согласуется с предложенной ранее моделью комплекса D , так как при большом содержании висмута в расплаве с его увеличением возрастают и $[\text{As}_i]$, и $[\text{As}_{\text{Ga}}]$. Чтобы сделать выбор в пользу того или другого дефекта, требуются дальнейшие исследования.

Заключение. Таким образом, в работе изучено влияние состава $Ga_{1-x}Bi_x$ растворителя на интенсивность и состав длинноволновых полос ФЛ СЛ GaAs : Ge. Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что полосы *C* и *D* обусловлены комплексами, в состав которых входят пара атомов германия и точечный дефект: такими дефектами являются в комплексе *C* вакансии мышьяка, а в комплексе *D*, вероятно, мышьяк в междоузлии или мышьяк на месте галлия.

Авторы благодарят А. С. Терехова за поддержку данной работы и полезную дискуссию.

Список литературы

- [1] Журавлев К. С., Терехов А. С., Якушева Н. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 5. С. 777—779.
- [2] Zhuravlev K. S., Terekhov A. S., Staske R., Chikichev S. I., Yakusheva N. A. // Phys. St. Sol. (a). 1989. V. 98.
- [3] Yakusheva N. A., Prinz V. Ya., Bolkhovityanov Yu. B. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 95. N 1. P. K43—K46.
- [4] Акчурич Р. Х., Донская И. О., Дулин С. И., Уфимцев В. Б. // Кристаллография. 1988. Т. 33. В. 2. С. 464—470.
- [5] Якушева Н. А., Сикорская Г. А. // Электрон. техн. Материалы. 1985. № 1 (200). С. 47—49.
- [6] Чалдышев В. В., Якушева Н. А. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 1. С. 44—47.
- [7] Коваленко В. Ф., Краснов В. А., Марончук Ю. Е. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 5. С. 925—927.
- [8] Бирюлин Ю. Ф., Воробьева В. В., Голубев Л. В., Новиков С. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // Письма ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 20. С. 1264—1267.
- [9] Чалдышев В. В., Якушева Н. А. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 2. С. 221—223.
- [10] Shin K. S., Kwark M. H., Choi M. H., Oh M. H., Tak Y. B. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 2. P. 736—741.
- [11] Якушева Н. А. // Тез. докл. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М., 1988. С. 51.
- [12] Якушева Н. А., Чикичев С. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. В. 10. С. 1607—1609.
- [13] Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 655 с.
- [14] Бугаенко П. С., Кунакин Ю. И., Матяш А. А., Стрельченко С. С. // Электрон. техн. Материалы. 1987. № 2 (223). С. 25—28.

Институт физики полупроводников СО АН СССР
Новосибирск

Получена 20.11.1989
Принята к печати 2.01.1990