

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ИНДИЕМ НА СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННОГО ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Астрова Е. В., Бобровникова И. А., Вилсова М. Д., Ивлева О. М.,
Лаврентьева Л. Г., Лебедев А. А., Тетеркина И. В., Чалдышев В. В.,
Чернов Н. А., Шмарцев Ю. В.

Исследовано влияние изовалентного легирования индием на электрофизические и люминесцентные свойства, плотность дислокаций, параметр решетки и концентрацию глубоких уровней $EL2$ в эпитаксиальных слоях n -GaAs : S, выращенных в хлоридной газотранспортной системе. Обнаружено, что при концентрации индия $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ увеличиваются подвижность свободных электронов и эффективность краевой излучательной рекомбинации, уменьшаются концентрации центров $EL2$ и глубоких центров, ответственных за линии фотолюминесценции 1.2 и 0.9 эВ, а также плотность дислокаций.

Изовалентное легирование индием часто используется для повышения качества объемных монокристаллов и эпитаксиальных слоев арсенида галлия. В частности, при выращивании слоев арсенида галлия методом газофазной эпитаксии в хлоридной системе легирование индием позволяет улучшить структурное совершенство кристалла [1, 2] и влияет на концентрацию глубоких уровней [3].

В данной работе исследовано влияние легирования индием на параметр решетки, плотность дислокаций, концентрацию и подвижность электронов, концентрацию глубоких уровней, а также люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев GaAs, легированных серой и выращенных в хлоридной газотранспортной системе.

Слои GaAs : S, In выращивались в системе Ga/AsCl₃/H₂ (входное давление AsCl₃ $2 \cdot 10^{-3}$ атм) на полуизолирующих или проводящих подложках ориентации (100) с отклонением 2° к (110). Температуры в зонах источника и осаждения составляли 830 и 750 °С соответственно. Легирование индием осуществлялось путем пропускания потока AsCl₃ + H₂ через дополнительный канал с навеской индия. Скорость потока варьировалась от 0 до 4 л/ч. Для легирования серой вводилась газовая смесь SF₆ + He + H₂. Концентрация серы в слоях варьировалась от 10^{15} до $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ путем изменения мольной доли SF₆.

Содержание индия в слоях измерялось с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Параметр кристаллической решетки определялся методом двухкристалльной спектрометрии с использованием $\text{Cu}_K\alpha$ -излучения, при этом учитывалось напряженное состояние эпитаксиальных слоев. Исследования электропроводности и эффекта Холла проводились при 77 и 300 К. Спектры фотолюминесценции измерялись при 4.2 и 77 К по стандартной методике. Исследования глубоких уровней проводились методом релаксационной емкостной спектроскопии (DLTS) с $\Delta C/C \approx 10^{-4}$ на барьерах Шоттки Au/GaAs. Плотность дислокаций и их распределение по толщине слоев определялись на малоугловых шлифах путем травления в расплаве KOH.

Рентгеноспектральные исследования показали, что концентрация индия в слоях не превышала 1 ат% и контролировалась скоростью газового потока в канале легирования. На рис. 1 представлена зависимость параметра решетки от концентрации индия при двух различных уровнях легирования серой (зна-

чения Δa пересчитаны на ненапряженное состояние). Видно, что при низком уровне легирования серой ($n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$) изменение параметра решетки удовлетворительно описывается правилом Вегарда (сплошная кривая). При $n > 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ имеет место заметное положительное отклонение от этого правила. Аномальное увеличение параметра решетки наблюдалось ранее в слоях GaAs, сильно легированных только серой [4], и, возможно, связано с генерацией дефектов типа внедрения.

На кривых распределения плотности дислокаций по толщине слоев наблюдается значительный скачок на границе с подложкой (рис. 2, б), величина которого увеличивается с ростом содержания индия. Рентгенотопографические исследова-

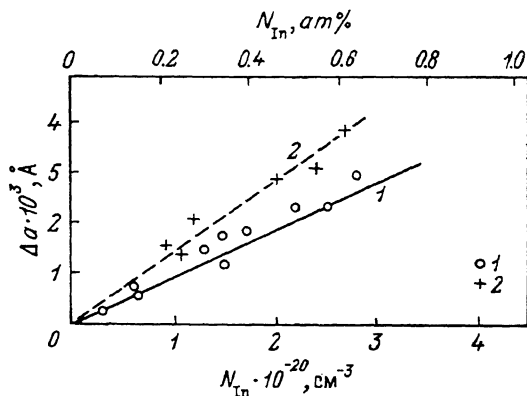


Рис. 1. Зависимость параметра решетки слоев GaAs от уровня легирования индием.

Сплошная линия — расчет по правилу Вегарда. Точки — экспериментальные данные при концентрациях серы, см^{-3} : 1 — $2 \cdot 10^{16}$, 2 — $6 \cdot 10^{18}$.

ования слоев показали, что при концентрациях In выше $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на границе подложка — слой образуются дислокации несоответствия, с которыми и связаны, по-видимому, появление упомянутого скачка на кривых распределения дислокаций по толщине и увеличение их плотности в слоях с высокой концентрацией индия ($N_{\text{In}} > 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Зависимость плотности дислокаций в слоях от концентрации индия приведена на рис. 2, а. Видно, что зависимость имеет минимум в области концентраций индия $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что согласуется с данными для монокристаллов и эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных из жидкой фазы [5, 6].

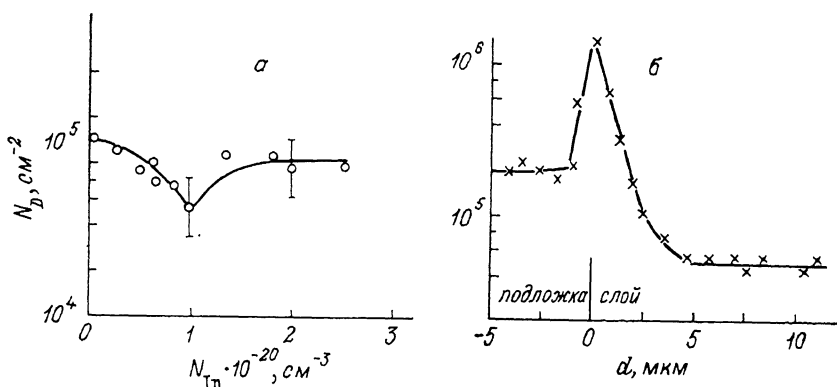


Рис. 2. Зависимость плотности дислокаций от концентрации индия (а) и распределение плотности дислокаций по толщине слоев (б).

Концентрация серы $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, б — концентрация индия $2.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Электрофизические параметры слоев в зависимости от концентрации индия измерялись при различных фиксированных значениях концентрации серы. В таблице и на рис. 3 приведены типичные данные для 2 уровней легирования серой (1 — $n \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 2 — $n \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Видно, что в обоих случаях зависимость электрофизических параметров слоев от уровня легирования индием однотипыны: при содержании индия около $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ наблюдаются слабо выраженный минимум концентрации электронов и максимум их подвижности. Сопоставление данных по подвижностям в слоях, легированных совместно серой и индием, и слоях, легированных только серой с такой же концентрацией электронов, показало, что введение индия приводит к некоторому увеличению

№ образца	$N_{\text{In}}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$T = 300 \text{ К}$		$T = 77 \text{ К}$	
		$n, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$n, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
1	0	$2.6 \cdot 10^{16}$	4700	$1.9 \cdot 10^{16}$	12000
2	0.30	$3.0 \cdot 10^{16}$	4600	$2.2 \cdot 10^{16}$	11000
3	0.46	$2.8 \cdot 10^{16}$	4900	$2.1 \cdot 10^{16}$	11600
4	0.60	$1.7 \cdot 10^{16}$	5200	$1.2 \cdot 10^{16}$	14600
5	0.73	$1.5 \cdot 10^{16}$	5300	$1.1 \cdot 10^{16}$	16200
6	0.95	$1.3 \cdot 10^{16}$	5500	$1.0 \cdot 10^{16}$	16500
7	1.1	$1.7 \cdot 10^{16}$	5200	$1.2 \cdot 10^{16}$	16100
8	1.5	$1.8 \cdot 10^{16}$	5100	$1.2 \cdot 10^{16}$	16000
9	2.0	$1.8 \cdot 10^{16}$	5100	$1.1 \cdot 10^{16}$	16200
10	0	$4.2 \cdot 10^{18}$	1400	$4.2 \cdot 10^{18}$	1500
11	0.3	$4.0 \cdot 10^{18}$	1300	$4.0 \cdot 10^{18}$	1400
12	0.5	$4.0 \cdot 10^{18}$	1500	$3.9 \cdot 10^{18}$	1600
13	0.65	$4.0 \cdot 10^{18}$	1450	$3.9 \cdot 10^{18}$	1600
14	0.8	$3.5 \cdot 10^{18}$	1600	$3.5 \cdot 10^{18}$	1700
15	1.0	$2.6 \cdot 10^{18}$	1900	$2.5 \cdot 10^{18}$	1950
16	1.3	$3.6 \cdot 10^{18}$	1550	$3.6 \cdot 10^{18}$	1600
17	1.8	$4.0 \cdot 10^{18}$	1500	$4.0 \cdot 10^{18}$	1500
18	2.1	$3.7 \cdot 10^{18}$	1600	$3.7 \cdot 10^{18}$	1700
19	2.5	$3.9 \cdot 10^{18}$	1600	$3.9 \cdot 10^{18}$	1650

подвижности электронов (при $n=2.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в GaAs : S, In $\mu=1900 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а в GaAs : S $\mu=1600 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Немонотонный характер зависимости электрофизических параметров от уровня легирования индием отмечался ранее для эпитаксиальных слоев GaAs, выращенного из жидкой фазы [7], причем минимум концентрации электронов

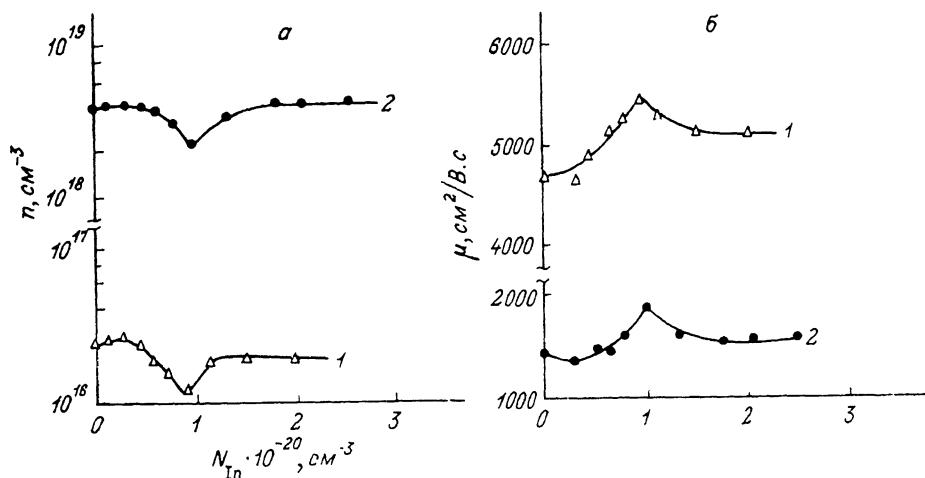


Рис. 3. Зависимости концентрации (а) и подвижности (б) электронов от уровня легирования GaAs индием.

Концентрация серы, см^{-3} : 1 — $2 \cdot 10^{16}$, 2 — $4 \cdot 10^{16}$.

и максимум их подвижности наблюдались при примерно том же содержании индия в твердой фазе (~ 0.25 мол% InAs). Качественно подобный характер зависимостей, возможно, свидетельствует о сходстве механизма влияния изovalентной примеси индия на электрофизические свойства слоев, выращенных методами газофазной и жидкофазной эпитаксии.

Исследования спектров фотолюминесценции в зависимости от содержания индия проводились на слоях с различной концентрацией серы. При низком уровне легирования серой в спектрах ФЛ при 4.2 и 77 К преобладает полоса, соответствующая излучательным переходам зона—зона и донор—валентная зона. Легирование индием приводит к сдвигу этой полосы в область меньших энергий вследствие уменьшения ширины запрещенной зоны. Концентрация

индия, определенная по величине сдвига $\{x_{\text{InAs}} = \hbar \omega (\text{эВ}) / 15.9\} [8]$ удовлетворительно согласуется с результатами рентгеноспектрального анализа. В спектрах ФЛ слоев GaAs, сильно легированных серой ($n > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), кроме краевой полосы наблюдались интенсивные полосы излучения 0.9 и 1.2 эВ, связанные с глубокими акцепторными комплексами (согласно [9] $V_{\text{Ga}}V_{\text{As}}$ и $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$), а также линия 1.494 эВ, связанная с мелкими акцепторами.

Легирование индием не приводило к появлению новых полос излучения, однако существенно влияло на интенсивности всех описанных выше линий. Как видно из рис. 4, а, это влияние проявляется наиболее сильно в области $N_{\text{In}} \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, где интенсивности линий ФЛ, связанных с глубокими центрами, увеличиваются в ~ 2 раза, а эффективность квазимежзонной излучательной рекомбинации — более чем на порядок. На рис. 4, б представлены

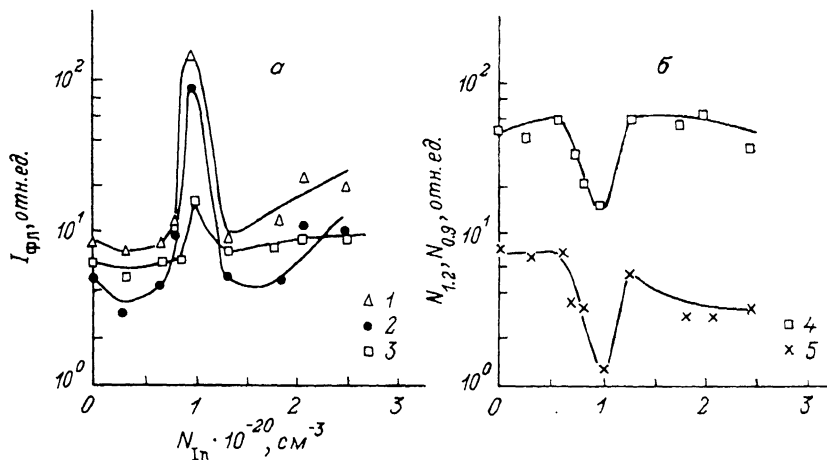


Рис. 4. Зависимости интенсивностей линий ФЛ (а) и концентрации глубоких уровней, проявляющихся в спектрах ФЛ (б), от уровня легирования GaAs индием.

Линия ФЛ, эВ: 1 — 1.49, 2 — 1.55, 3, 4 — 1.2, 5 — 0.9.

зависимости концентраций глубоких уровней $N_{1.2}$, $N_{0.9}$, ответственных за полосы излучения 1.2 и 0.9 эВ, от концентрации индия в слоях. Расчет концентраций уровней $N_{\text{ГУ}}$ производился по соотношению $N_{\text{ГУ}} = knI_{\text{ГУ}}/I_{\text{кп}}$, где $I_{\text{ГУ}}$ — интенсивности линий 1.2 или 0.9 эВ, $I_{\text{кп}}$ — интенсивность квазимежзонной полосы, n — концентрация свободных электронов, k — константа. Предполагалось, во-первых, что сечения захвата электронов и дырок на глубокие центры и сечение межзонной рекомбинации не зависят от концентрации индия при $N_{\text{In}} < 1$ ат% и, во-вторых, что концентрация неравновесных дырок много меньше концентрации электронов. Из рис. 4, б видно, что концентрации глубоких центров, ответственных за линии ФЛ 1.2 и 0.9 эВ, в GaAs : S, In при $N_{\text{In}} \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ уменьшаются в 4—8 раз по сравнению с не легированным индием GaAs : S.

Емкостные исследования эпитаксиальных слоев GaAs : S, In с концентрацией серы $(1.3\text{—}2.0) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и различным содержанием индия позволили обнаружить один пик в спектре DLTS (рис. 5). Зависимости Аррениуса для обнаруженного глубокого центра приведены на рис. 6 и позволяют идентифицировать его как глубокий уровень $EL2$ (или $EB2$ в обозначениях [10]). В не легированном индием GaAs : S, а также в GaAs : S, In с концентрацией индия менее $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ концентрация центра $EL2$ варьируется в пределах $(0.5\text{—}1.3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что характерно для слоев GaAs, выращиваемых методом газовой эпитаксии в хлоридной системе [11]. Однако при $N_{\text{In}} \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ концентрация центра $EL2$ резко уменьшается до величины, меньшей предела чувствительности использованной экспериментальной методики ($< 2.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Поскольку $EL2$, по-видимому, является доминирующим рекомбинационным центром в исследованных слоях, уменьшение концентрации этого центра, скорее всего, и является причиной отмеченного выше существенного,

увеличения интенсивности излучательной рекомбинации при $N_{In} \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что влияние индия на концентрацию центров *EL2* в слоях GaAs, выращенных газофазной эпитаксией в хлоридной системе, исследовалось

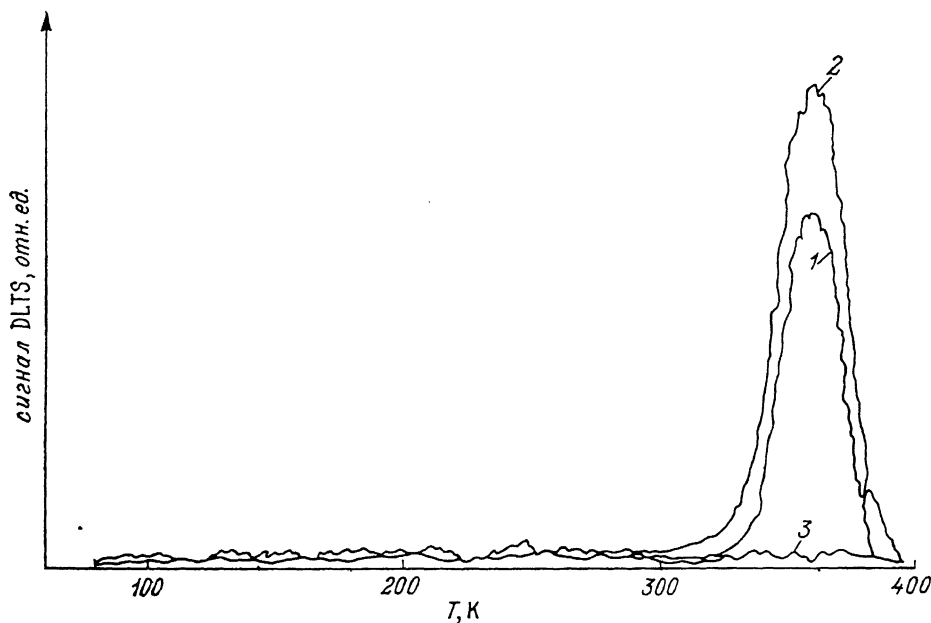


Рис. 5. Спектры DLTS GaAs с концентрацией индия, см^{-3} : 1 — 0, 2 — $2 \cdot 10^{20}$, 3 — $1 \cdot 10^{20}$. Постоянная времени в максимуме пика $\theta = 18.2 \text{ мс}$.

ранее в работе [3], однако рассматривалась лишь область крайне малых концентраций индия ($< 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Итак, можно заключить, что представленные в настоящей работе экспериментальные данные свидетельствуют о наличии узкой области концентраций индия, в которой экстремальным образом существенно изменяются параметры слоев GaAs : S, In: эффективность излучательной рекомбинации, концентрация и подвижность электронов, плотность дислокаций, концентрация глубоких центров различной физической природы. Следует отметить, что этот эффект не является специфическим для данного конкретного метода эпитаксии или для изовалентной примеси индия, поскольку сходные явления наблюдались ранее в эпитаксиальных слоях GaAs, легированных индием или сурьмой и выращен-

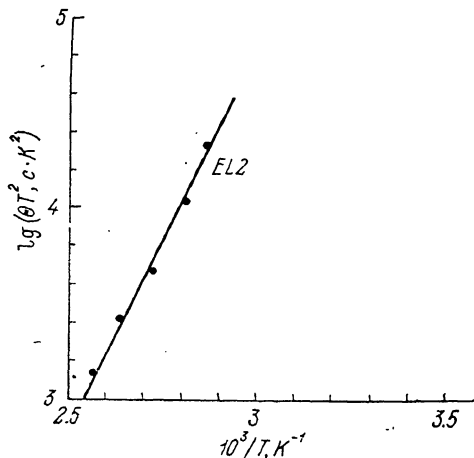


Рис. 6. Зависимости Аррениуса.

Точки — эксперимент, сплошная кривая — данные [10].

ных методом жидкофазной эпитаксии [8, 12]. Более того, этот эффект не является и специфическим для соединений A_3B_5V , так как сходные явления наблюдались, например, при изовалентном легировании германия кремнием [13]. Поэтому можно предполагать, что обсуждаемый эффект обусловлен весьма фундаментальными физическими причинами, например возникновением пространственной корреляции в расположении изовалентных примесей за счет пере-

крытия связанных с ними областей локальной деформации кристаллической решетки.

Авторы благодарны Ф. С. Киму и М. П. Якубена за рентгеноспектральные и рентгенотопографические исследования слоев.

Список литературы

- [1] Coronado L. M., Abril E. J., Aguilar M. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1986. V. 25. N 11. P. L899—L901.
- [2] Coronado L. M., Abril E. J., Aguilar M. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. N 3. P. L193—L195.
- [3] Кольченко Т. И., Ломако В. М., Родионов А. В., Свешников Ю. Н. // *ФТП.* 1989. Т. 23. В. 4. С. 626—629.
- [4] Вилисова М. Д., Ивлева О. М., Красильникова Л. М., Пороховниченко Л. П., Якубена М. П. // *Изв. вузов СССР. Физика.* 1985. № 7. С. 24—27.
- [5] Большева Ю. Н., Григорьев Ю. А., Грипина С. П., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Шифрин С. С. // *Кристаллография.* 1982. Т. 27. № 4. С. 722—728.
- [6] Гаяина Н. В., Мильвидский М. Г., Шершакова А. М., Югова Т. Г. // *Кристаллография.* 1982. Т. 27. № 5. С. 1025—1027.
- [7] Воробьева В. В., Зушинская О. В., Новиков С. В., Савельев И. Г., Чалдышев В. В. // *ЖТФ.* 1989. Т. 59. В. 8. С. 164—167.
- [8] Бирюлин Ю. Ф., Гаяина Н. В., Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // *ФТП.* 1983. Т. 17. В. 1. С. 108—114.
- [9] Глинчук К. Д., Лукат К., Прохорович А. В. // *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.* 1982. № 1. С. 39—54.
- [10] Lang D. V., Logan R. A. // *J. Electron. Mater.* 1975. V. 4. P. 1053—1066.
- [11] Ботварюк В. М., Жилиев Ю. В., Кечек А. Г., Кузнецов Н. И., Лебедев А. А., Шульга М. И. // *Письма ЖТФ.* 1988. Т. 14. В. 2. С. 181—185.
- [12] Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г. // *ФТП.* 1983. Т. 17. В. 11. С. 2022—2024.
- [13] Балагурова Е. А., Хабаров Э. Н. // *Свойства полупроводниковых твердых растворов, обусловленные структурными компонентами.* Томск, 1978. С. 3—22.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 3.01.1990
Принята к печати 18.01.1991