

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СЛОЕВ GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ ЖФЭ ИЗ РАСТВОРОВ-РАСПЛАВОВ В ГАЛЛИИ И ВИСМУТЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПОТОКАХ ВОДОРОДА

Воробьева В. В., Зушинская О. В., Лебедев В. Б., Ле Туан,
Новиков С. В., Полянская Т. А., Савельев И. Г., Шмарцев Ю. В.

Исследовано влияние величины потока водорода через кристаллизационную систему в процессе ЖФЭ на электрофизические параметры эпитаксиальных слоев арсенида галлия, выращенных как из галлиевого, так и из висмутового растворов-расплавов. Установлено, что при увеличении потока водорода концентрация свободных электронов уменьшается при выращивании из галлия и возрастает при выращивании из висмута, а подвижность носителей возрастает при выращивании из галлия и убывает при выращивании из висмута. Проведен анализ экспериментальных значений подвижности электронов при 77 и 300 К с учетом рассеяния как на ионизованных примесях, так и на различных микро неоднородностях (так называемых «убийцах подвижности»). Полученные зависимости концентрации доноров и акцепторов в эпитаксиальных слоях от потока водорода объясняются очисткой жидкой фазы от фоновых примесей (серы и углерода) в случае роста из галлиевых растворов-расплавов и увеличением количества вакансий в подрешетке мышьяка, т. е. мест для выстраивания примесей в случае роста из висмутовых растворов-расплавов.

Введение. Слои арсенида галлия широко используются при создании приборов оптоэлектроники и СВЧ техники. Это сделало актуальным вопрос об исследовании возможностей снижения концентрации остаточных фоновых примесей в GaAs. Известно, что при выращивании арсенида галлия методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) использование изовалентного легирования (например, выращивание GaAs из растворов-расплавов в висмуте) позволяет обеспечить существенную очистку исходного материала [1-3]. Кроме того, известно, что увеличение потока водорода через кристаллизационную систему (КС) при ЖФЭ слоев GaAs из растворов-расплавов в галлии приводит к снижению концентрации фоновых примесей [4-5].

Цель данной работы — изучение влияния совместного использования изовалентного легирования (рост из висмутового раствора-расплава) и изменения величины потока водорода через КС в процессе ЖФЭ на электрофизические параметры эпитаксиальных слоев арсенида галлия.

Методика эксперимента

Слои арсенида галлия выращивались методом жидкофазной эпитаксии на полуизолирующих подложках GaAs с ориентацией (100) по технологии, аналогичной [2]. В качестве растворителя при формировании раствора-расплава использовался либо чистый галлий, либо чистый висмут. В обоих случаях масса раствора-расплава поддерживалась постоянной. Температура начала эпитаксии 800 °С, интервал охлаждения 50 °С, скорость роста 0.45 град/мин. Для обеспечения заданной величины потока водорода через реактор и контроля его величины в процессе ЖФЭ использовались электронные регуляторы расхода газа типа РРГ-3-10-Ф. Поток водорода через реактор при проведении ЖФЭ из висмутовых и галлиевых растворов-расплавов варьировался от 3 до 25 л/ч.

Толщины слоев арсенида галлия, полученных из раствора-расплава в галлии, составляли величину порядка 20—30 мкм, а из раствора-расплава в вис-

муте — порядка 10 мкм, что обусловлено как уменьшением толщины жидкой фазы, так и уменьшением коэффициента диффузии мышьяка в растворе-расплаве [2].

Гальваномагнитные измерения параметров полученных образцов арсенида галлия проводились на образцах в форме квадратов по методу Ван-дер-По в магнитных полях до 10 кГс при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Омические контакты создавались вжиганием каплей индия в вакууме при температуре 450 °С.

Экспериментальные результаты и методика их анализа

Зависимость холловской концентрации носителей n при комнатной температуре от потока водорода показана на рис. 1. Видно, что увеличение потока водорода приводит к снижению концентрации электронов в слоях, выращенных из галлия (кривая 1), и увеличению концентрации в слоях, выращенных из

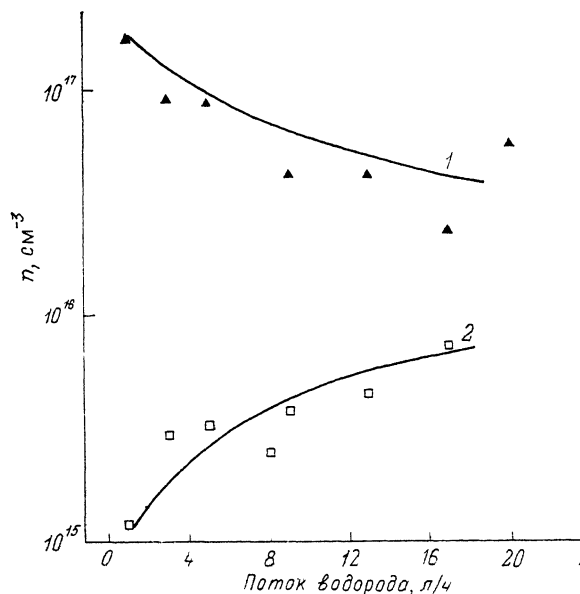


Рис. 1. Зависимость холловской концентрации электронов n при комнатной температуре от величины потока водорода через КС.

1 — (Ga)—GaAs, рост из галлиевого раствора-расплава; 2 — (Bi)—GaAs, рост из висмутового раствора-расплава.

висмута (кривая 2). Концентрация носителей в исследованных слоях в диапазоне температур от 77 до 300 К изменяется не более чем на 10 %. Это позволяет считать, что в данном диапазоне температур примесь полностью ионизована и $n = N_d - N_a$, где N_d , N_a — концентрация доноров и акцепторов в слое. На рис. 2 показаны зависимости холловской подвижности электронов при 300 и 77 К от потока водорода в слоях, выращенных из галлия (рис. 2, а) и висмута (рис. 2, б). Видно, что зависимости холловской подвижности и концентрации электронов от потока водорода качественно различны для слоев, выращенных из галлия и висмута. В случае выращивания из галлия наблюдается тенденция к росту подвижности носителей как при 300, так и при 77 К, а при выращивании из висмута подвижность в пленках GaAs падает при увеличении потока водорода. Однако следует отметить немонотонную зависимость подвижностей в слоях, выращенных из галлия, особенно заметную при комнатной температуре.

Для анализа холловских подвижностей электронов использовалось выражение

$$\mu = \frac{e}{m} \left(\sum_i \frac{\langle \tau_i \rangle}{\langle \tau_i^2 \rangle} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где τ_i — время релаксации импульса электрона, индекс i соответствует различным механизмам рассеяния, $\langle \rangle$ — усреднение по энергии с учетом функции распределения Ферми—Дирака [6].

При расчете учитывалось рассеяние на полярно-оптических фононах [7], на деформационном [8] и пьезоэлектрическом [9] потенциалах акустических фононов, а также на дефектах кристаллической решетки. Основными дефектами кристаллической решетки, рассеивающими электроны, как правило, являются

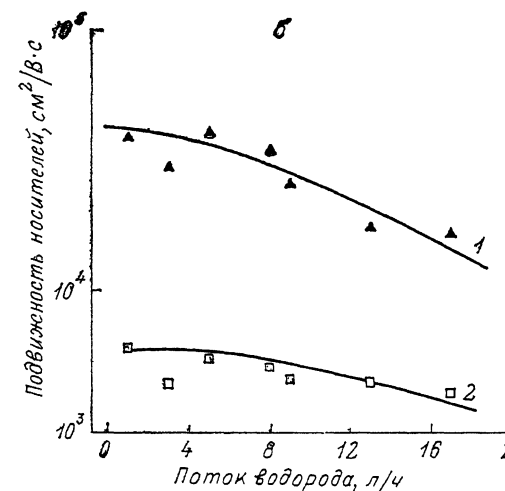
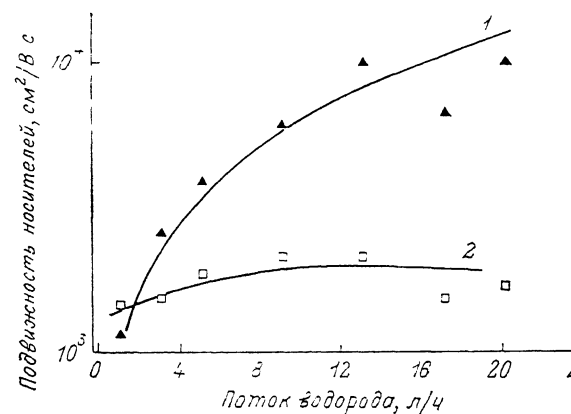


Рис. 2. Зависимость холловской подвижности электронов в (Ga)—GaAs (а) и (Bi)—GaAs (б) от величины потока водорода при различных температурах.

$T, K: 1 - 77, 2 - 300.$

ионизованные примеси. Расчет времени релаксации импульса при взаимодействии с кулоновским потенциалом этих примесей производился на основе выражения Брукса—Херинга [10]. В случае полностью ионизованных примесей использовался один подгоночный параметр — концентрация акцепторов N_a .

Программа расчета параметров экспериментальных образцов позволяла получать на основе холловских подвижностей и концентраций в двух температурных точках значения концентраций доноров N_d и акцепторов N_a и степени компенсации $K = N_a/N_d$ в образце. Существенно, что в программе рассчитывались не дрейфовые, а холловские подвижности $\mu_H = R_H \sigma$ (R_H — постоянная Холла, σ — проводимость). При этом проводилось аддитивное суммирование обратных холловских подвижностей для каждого механизма рассеяния (1). При вычислении интегралов Ферми—Дирака использовались аппроксимационные формулы с погрешностью не более 1% [11]. Химический потенциал вычислялся по формулам Нильсона (по значению интеграла Ферми—Дирака в пред-

ставления Зомерфельда с индексом $1/2$ с погрешностью, также не превышающей 1%. Интегралы со сложной зависимостью весовой функции от энергии, использующиеся в расчетах времени релаксации при рассеянии на ионизированных примесях, вычислялись численным методом с помощью квадратурной формулы Гаусса.

Результаты сопоставления расчета на основе выражения (1) с экспериментальными значениями подвижностей показывают, что учет вышеперечисленных механизмов рассеяния с одним подгоночным параметром не позволяет описать эксперимент при двух температурах. Как правило, в таких случаях принимают во внимание рассеяние на так называемых «убийцах» подвижности [12]. Сечение рассеяния Q на таких центрах не зависит от энергии электронов, что обеспечивает слабую температурную зависимость подвижности и позволяет согласовывать расчет с экспериментом во всем исследуемом температурном диапазоне. Физическая природа таких центров может быть различна. Это могут быть области пространственного заряда с размерами, меньшими длины свободного пробега [12], глубокие примесные центры [13], неоднородности (дислокации, включения второй фазы и т. д.), создающие прямоугольные потенциальные барьеры или ямы [14, 15]. В связи с этим в качестве параметра, характеризующего рассеяние на таких дефектах, нами выбиралась величина $N_s Q$ — произведение концентрации дефектов N_s на их сечение рассеяния Q [12].

Таким образом, анализ экспериментальных результатов проводился путем решения системы двух уравнений типа (1) для двух температур с двумя неизвестными N_s и $N_s Q$. В левую часть уравнения подставлялись экспериментальные значения подвижностей при соответствующих температурах, а интегралы правой части рассчитывались с использованием значения химического потенциала, определяемого из величины экспериментальной концентрации электронов. При расчете использовались параметры арсенида галлия, приведенные в работе [16]. По результатам решения этой системы уравнений определяются концентрации электрически активных примесей (доноров и акцепторов), а также величина $N_s Q$.

Результаты анализа

Описанная методика была применена для анализа зависимостей подвижностей электронов от потока водорода в слоях, выращенных из галлия и висмута (рис. 2). На рис. 3—5 приведены зависимости концентраций доноров, акцепторов и $N_s Q$ от потока водорода. Видно, что при выращивании из галлия (рис. 3, 4, кривая 1) наблюдается существенное падение концентраций как доноров, так и акцепторов при увеличении потока водорода. При выращивании из висмута столь яркой закономерности не наблюдается. Концентрация доноров (рис. 3, кривая 2) слабо возрастает, концентрация акцепторов (рис. 4, кривая 2) практически не изменяется с увеличением потока водорода. Величина $N_s Q$ имеет тенденцию к росту с увеличением потока водорода при выращивании как из галлия, так и из висмута.

Для объяснения этих закономерностей мы будем опираться на результаты нашей предыдущей работы [2], в которой был проведен комплексный анализ электрофизических параметров, фотолюминесценции, субмиллиметровой фотопроводимости в магнитном поле эпитаксиальных слоев арсенида галлия, выращенных по той же технологии из растворов-расплавов в галлии, висмуте и смешанных. В результате было обнаружено, что основной донорной примесью в слоях арсенида галлия, выращенных из галлия, является сера на месте мышьяка S_{As} , а основным акцептором — углерод на месте мышьяка C_{As} . В слоях, выращенных из висмута, основными донорами являются S_{As} и Sn_{Ga} , а основным акцептором — C_{As} .

Как известно, при выращивании слоев арсенида галлия из галлиевых растворов-расплавов концентрация мышьяка в жидкой фазе мала и основными собственными дефектами решетки являются вакансии мышьяка [1-3]. При выращивании слоев арсенида галлия из растворов-расплавов в висмуте концентрации мышьяка и галлия в жидкой фазе практически равны, что обуславливает уменьшение концентрации вакансий мышьяка и перераспределение вакансий по анионной и катионной подрешеткам, приводящих к росту концентрации ва-

кансий галлия. Это в свою очередь приводит к уменьшению концентрации наиболее распространенных фоновых примесей — S_{As} и C_{As} и обуславливает эффект «очистки» при изовалентном легировании арсенида галлия висмутом.

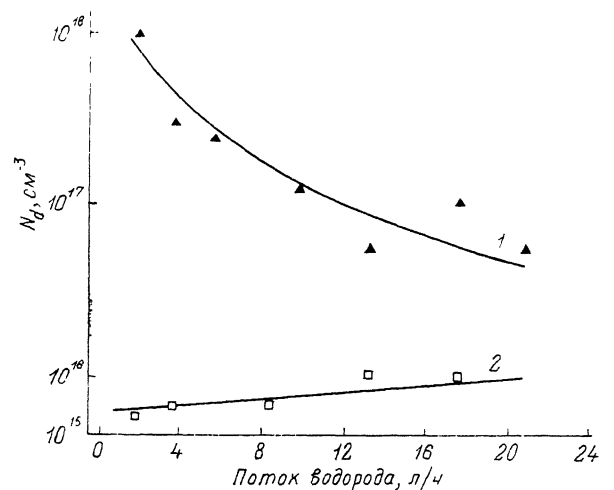


Рис. 3. Зависимость концентрации доноров N_d от величины потока водорода.

1 — (Ga)—GaAs, рост из галлиевого раствора-расплава; 2 — (Bi)—GaAs, рост из висмутового раствора-расплава.

Исходя из описанной выше модели, рассмотрим процессы, происходящие при возрастании потока водорода при жидкофазной эпитаксии из галлиевого и висмутового растворителей, которые определяют изменение электрофизических параметров слоев.

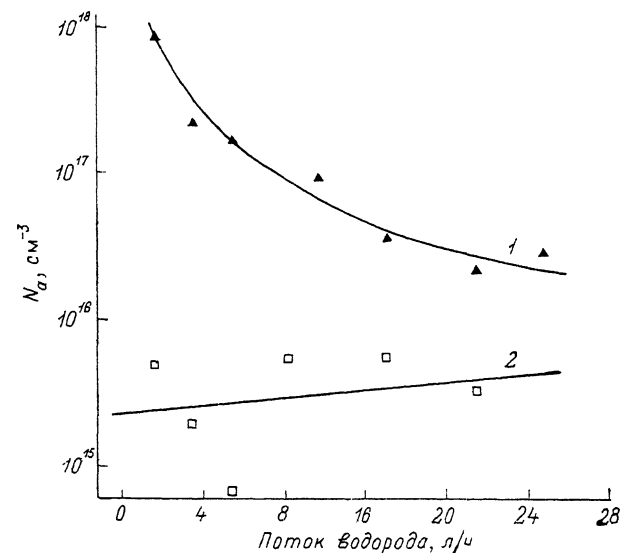


Рис. 4. Зависимость концентрации акцепторов N_a от величины потока водорода.

1 — (Ga)—GaAs, рост из галлиевого раствора-расплава; 2 — (Bi)—GaAs, рост из висмутового раствора-расплава.

Возрастание потока водорода сопровождается следующими основными процессами.

1) Возрастает число атомов испарившегося мышьяка, уносимых от поверхности раствора-расплава, что уменьшает концентрацию мышьяка в жидкой фазе. Результатом этого является увеличение числа вакансий мышьяка в растущей пленке, т. е. увеличение мест для встраивания примесей.

2) Происходит очистка раствора-расплава от примесей, имеющих высокое давление паров, за счет интенсивного уноса их потоком водорода. В нашем случае такой примесью является основная донорная примесь — сера.

3) Происходит удаление примесей из раствора-расплава за счет их химического взаимодействия с водородом или остаточным кислородом. В частности, при температуре роста порядка 800°C интенсивно идет взаимодействие некристаллического углерода и водорода с образованием метана [17].

Теперь рассмотрим, как эти процессы скажутся на свойствах слоев арсенида галлия, выращенных из различных растворов-расплавов. При использовании галлия в качестве растворителя большое количество вакансий мышьяка приводит к тому, что концентрация примесей, встраивающихся в подрешетку мышьяка (S_{As} — донор, C_{As} — акцептор), определяется не числом свободных мест,

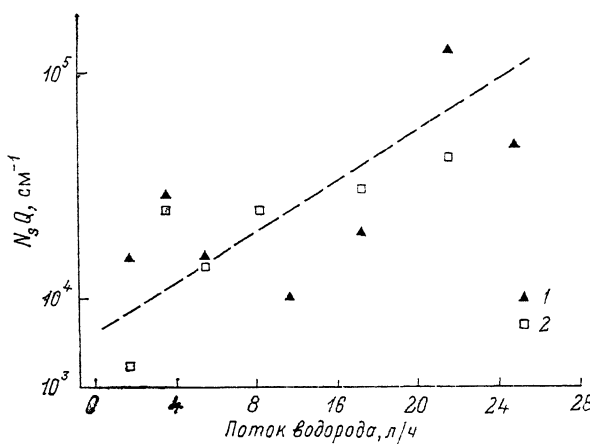


Рис. 5. Зависимость произведения концентрации «убийц» подвижности N_s на их сечение рассеяния Q от величины потока водорода.

1 — (Ga)—GaAs, рост из галлиевого раствора-расплава; 2 — (Bi)—GaAs, рост из висмутового раствора-расплава.

а концентрацией примесей, готовых занять эти места, т. е. преобладающее значение имеют процессы, влияющие на концентрацию примесей в растворе-расплаве (процессы 2 и 3). При этом возрастание потока водорода должно приводить к снижению концентрации доноров (за счет уноса серы) и акцепторов (за счет взаимодействия углерода с водородом) в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, выращенных из галлия, что и наблюдается экспериментально (рис. 3, 4, кривая 1). Степень компенсации N_a/N_d в этом случае имеет тенденцию к уменьшению (от 0.8 до 0.5) с возрастанием потока водорода. Это свидетельствует о том, что в совокупности процессов, происходящих в пленке, превалирует процесс удаления углерода из расплава.

Концентрация вакансий мышьяка в эпитаксиальных слоях арсенида галлия, выращенных из висмутового раствора-расплава, существенно ниже, чем в случае выращивания из галлиевого раствора-расплава. При этом может оказаться, что концентрация примесей S_{As} и C_{As} в пленке будет ограничиваться числом свободных мест в подрешетке мышьяка. При увеличении потока водорода основным процессом, определяющим изменение концентрации примесей, будет уменьшение концентрации атомов мышьяка в жидкой фазе из-за выноса их из зоны роста потоком водорода. В результате при возрастании потока водорода должно наблюдаться возрастание концентрации примесей, встраивающихся в подрешетку мышьяка. В эксперименте наблюдается только слабое возрастание концентрации доноров при увеличении потока водорода (рис. 3, кривая 2), а концентрация акцепторов практически не изменяется (рис. 4, кривая 2). Если концентрация вакансий оказывается порядка концентрации примесей, процессы увеличения числа вакансий и уменьшения числа примесей в растворе-расплаве при росте потока водорода могут компенсировать друг друга и привести к отсутствию монотонной зависимости концентрации приме-

сей в выращиваемых пленках. Как было отмечено выше, углерод удаляется из расплава интенсивнее, чем сера. Это и приводит к тому, что при увеличении потока водорода происходит увеличение концентрации доноров S_{As} и отсутствует выраженное монотонное изменение концентрации акцепторов C_{As} в слоях арсенида галлия, выращенных из висмутового раствора-расплава.

Из рис. 5 видно, что рассеяние на убийцах подвижности растет при увеличении потока водорода в случае роста как из висмута, так и из галлия. Это может быть объяснено исходя из предположения о том, что убийцами подвижности являются дефекты, связанные с вакансиями мышьяка, например комплексы «вакансия+примесь», создающие глубокие уровни в запрещенной зоне. При этом примесь должна обладать малым давлением паров и не взаимодействовать с водородом.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1) Характер зависимости электрофизических параметров слоев арсенида галлия от потока водорода при выращивании ЖФЭ из растворов-расплавов в галлии и висмуте различен. При увеличении потока водорода концентрация свободных электронов уменьшается при выращивании из галлия и возрастает при выращивании из висмута. Подвижность носителей возрастает при выращивании из галлия и убывает при выращивании из висмута.

2) Процессами, определяющими изменение электрофизических параметров слоев, являются:

— очистка жидкой фазы от фоновых примесей (серы и углерода) в случае роста из галлиевых растворов-расплавов,

— увеличение количества вакансий в подрешетке мышьяка в случае роста из висмутовых растворов-расплавов.

Авторы выражают благодарность Ю. Ф. Бирюлину, А. Я. Вулю, С. П. Вуль, С. В. Кидалову и В. В. Чалдышеву за обсуждение результатов работы, М. В. Воронцовой и О. Н. Нащеквиной за помощь в изготовлении образцов.

Список литературы

- [1] Бирюлин Ю. Ф., Никитин В. Г., Нугманов Д. Л., Чалдышев В. В. // Письма ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 20. С. 1255—1259.
- [2] Бирюлин Ю. Ф., Воробьева В. В., Голубев В. Г., Голубев Л. В., Иванов-Омский В. И., Новиков С. В., Осутин А. В., Савельев И. Г., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В., Ярошевич О. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 12. С. 2201—2209.
- [3] Якушева Н. А., Журавлев К. С., Шегай О. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 11. С. 2083—2086.
- [4] Houston P. A. // J. Elektron. Mater. 1980. V. 9. N 1. P. 79—93.
- [5] Вуль А. Я., Вуль С. П., Кидалов С. В., Шмарцев Ю. В. // Письма ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 12. С. 717—720.
- [6] Аскеров Б. М. Электронные явления переноса в полупроводниках. М., 1985. 318 с.
- [7] Forturi A., Diquet D., Lugand J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 7. P. 3121—3127.
- [8] Wolf C. M., Stilman G. E., Lingley W. T. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 7. P. 3088—3091.
- [9] Карпус В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 1949—1956.
- [10] Brooks H. // Phys. Rev. 1951. V. 21. N 3. P. 879—887.
- [11] Aymerich-Humet X., Serra-Mestres F., Millan J. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 5. P. 2850—2851.
- [12] Weisberg L. R. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 5. P. 1817—1821.
- [13] Stringfellow G. W. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 6. P. 3254—3261.
- [14] Read W. T. // Phys. Mag. 1954. V. 45. N 367. P. 775—796.
- [15] Podor B. // Phys. Rev. B. 1984. V. 27. P. 2551—2553.
- [16] Adachi S. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 12. P. 8775—8791.
- [17] Некрасов Б. В. // Курс общей химии. М., 1954. С. 428.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Получена 20.05.1991

Принята к печати 17.06.1991