

ФТП, том 22, вып. 11, 1988

ОБ «ОЧИСТКЕ» АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ВИСМУТОМ

Якушева Н. А., Журавлев К. С., Шегай О. А.

В работе [1] сообщалось, что использование висмута в качестве растворителя при жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) нелегированного арсенида галлия позволяет существенно снизить концентрацию основной фоновой примеси (кремния), при этом степень электрической компенсации (полученные слои GaAs имели *n*-тип проводимости) при эпитаксии из висмута повышается за счет перераспределения амфотерной примеси по подрешеткам GaAs. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [2] в результате исследования низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ). Однако в работах [3-5] было показано, что амфотерная примесь IV группы — германий при ЖФЭ GaAs из висмута встраивается преимущественно в Ga-подрешетку, что, очевидно, должно выполняться и для Si. При этом коэффициент компенсации *n*-GaAs(Si) за счет перераспределения Si по подрешеткам должен падать, а не возрастать, как наблюдалось в работах [1, 2].

В настоящей работе сообщается, что использование висмута при ЖФЭ позволяет получать чистые малокомпенсированные слои GaAs, а также устанавливается природа остаточных примесей в этих слоях.

Эпитаксиальные слои выращивались на подложках полуизолирующего GaAs ориентации (100) в потоке очищенного водорода в графитовой кассете, предварительно отожженной в вакууме. В одном эксперименте одновременно проводилось выращивание из висмутового и галлиевого растворов-расплавов. Использовались висмут марки ВИ-0000, галлий марки Ga-99.99999 и нелеги-

Электрические параметры эпитаксиальных слоев GaAs

Индекс образца	Температурный интервал эпитаксии, °С	Металл—растворитель	Концентрация свободных электронов · 10 ⁻¹⁶ , см ⁻³		Холловская подвижность · 10 ⁻³ , см ² /В · с	
			77 К	295 К	77 К	295 К
A14-1-7	} 700—643	Висмут {	0.20	0.21	120	8.39
A14-1-8			0.24	0.27	157	9.51
A14-2-9	} 700—643	Галлий {	2.1	2.3	51.0	7.29
A14-2-10			1.9	2.1	47.9	6.63
A16-2-7	} 800—730	Висмут {	1.2	1.4	41.1	6.63
A16-2-8			1.7	2.1	39.9	5.91
A16-3-9	} 800—730	Галлий {	0.34	0.40	42.7	5.32
A16-3-10			0.44	0.55	49.1	6.03
A17-3-8	} 900—868	Висмут {	43	57	6.65	4.10
A17-3-9			36	48	6.95	4.32
A17-2-7	} 900—868	Галлий {	—	0.64*	—	0.386
A17-2-8			—	0.55*	—	0.39

Примечание. * *p*-Тип проводимости.

рованный арсенид галлия марки АГЧ с $n \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Жидкая фаза гомогенизировалась перед выращиванием при температуре начала эпитаксии в течение 3—3.5 ч.

В таблице приведены результаты холловских измерений эпитаксиальных слоев, а также условия их получения. Видно, что при ЖФЭ из расплава галлия при низких температурах растут слои n -типа проводимости. С повышением температуры роста концентрация электронов в слоях уменьшается, а степень компенсации увеличивается, и, наконец, происходит инверсия типа проводимости. При выращивании же из висмута нелегированные слои GaAs имеют электронный тип проводимости во всем исследованном интервале температур, причем с повышением температуры роста концентрация свободных электронов в слоях возрастает.

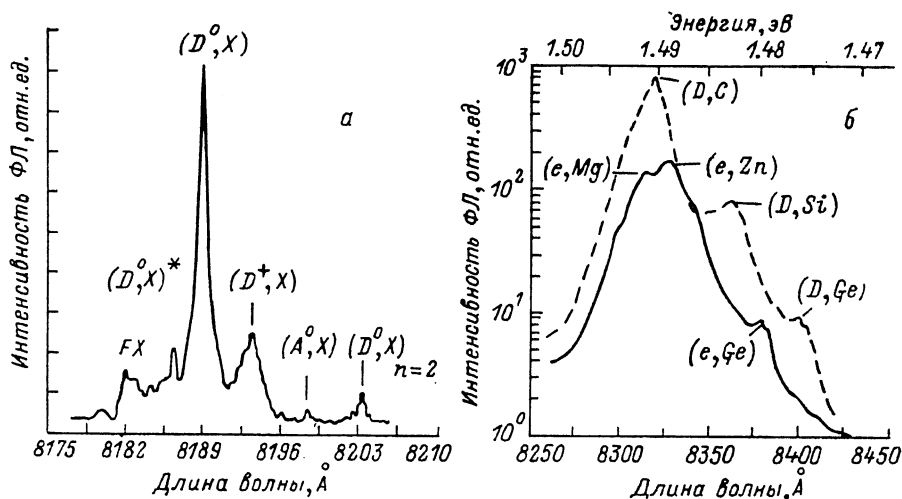


Рис. 1.

а — экситонная часть спектра ФЛ образца А14-1-8 (плотность возбуждения 10 мВт/см^2 , разрешение 0.07 мэВ , $T=4.2 \text{ К}$); б — часть спектра акцепторной ФЛ образцов А14-1-8 (сплошная кривая) и А14-2-9 (штрихованная) (плотность возбуждения 0.5 Вт/см^2 , разрешение 0.2 мэВ , $T=4.2 \text{ К}$).

Из таблицы видно, что эффект «очистки» арсенида галлия висмутом проявляется в наших экспериментах при понижении температуры выращивания, что согласуется с результатами [6]. При этом обращают на себя внимание высокие значения подвижности электронов в слоях, полученных из расплава висмута при начальной температуре роста $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Известно, однако [7], что это не всегда является критерием высокой чистоты полупроводникового материала. Поэтому дополнительно качество слоев оценивалось по результатам оптических и фотоэлектрических измерений.

На рис. 1, а приведена экситонная часть спектра ФЛ образца А14-1-8. О малой электрической компенсации свидетельствует, во-первых, тот факт, что интенсивность линии экситона, связанного на нейтральных донорах (D^0, X) (ее полуширина, равная 0.28 мэВ , а не 4 мэВ , как в [2], свидетельствует о чистоте материала), в 40 раз превышает интенсивность линии экситона, связанного на нейтральных акцепторах (A^0, X) , во-вторых, то, что хорошо разрешается возбужденное состояние линии $(D^0, X) - (D^0, X)^*$. Кроме того, интенсивность линии (D^0, X) примерно на порядок превышает интенсивность зонно-акцепторной (ЗА) рекомбинации.

По энергетическому положению пиков ЗА-рекомбинации (рис. 1, б) идентифицировались акцепторные примеси, а поскольку в этой области спектра присутствуют также пики донорно-акцепторной (ДА) рекомбинации, то предварительно из зависимостей спектров ФЛ от температуры и интенсивности возбуждения определялся тип переходов [8]. Было установлено, что доминирующими акцепторными примесями в исследованных слоях GaAs, выращенных из вис-

мута при низких температурах, являются цинк ¹ и магний, в меньшей концентрации присутствует германий [10]. Акцепторного кремния в этих слоях нами не обнаружено. Для сравнения на рис. 1, б приведен спектр акцепторной ФЛ образца А14-2-9, выращенного из галлия в одном эксперименте с образцом А14-1-8. Здесь преобладающими являются DA-переходы. Основной фоновой акцепторной примесью является углерод, в меньшей концентрации присутствуют кремний и еще в меньшей — германий [10].

Нами также была проведена идентификация остаточных донорных примесей в чистых слоях GaAs, полученных из висмутового расплава, методом лазерной фотоэлектрической магнитоспектроскопии (при регистрации ЭДС фотомагнитного эффекта [11]). На рис. 2 показаны спектры фотоэдс мелких доноров (переход $1s \rightarrow 2p_+$) в магнитном поле для образцов А14-1-8 и А14-2-9. Для образца А14-1-8 отчетливо разрешаются три пика, связанных с возбуждением трех химически различных доноров ($D = \text{Sn}$, $X_2 = \text{S}$ и $X_3 = \text{Ge}$, согласно идентификации [12]). Доминирующим донором является олово, в меньших концентрациях присутствуют сера и германий. Для образца А14-2-9, выращенного из галлия одновременно с образцом А14-1-8, спектр фотоэдс состоит из одного довольно

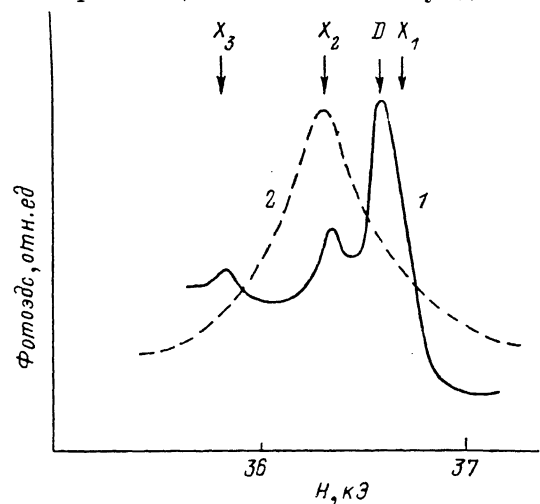


Рис. 2. Спектры перехода $1s \rightarrow 2p_+$ на длине волны субмиллиметрового лазера $\lambda = 118$ мкм (10.45 мэВ) при $T = 4.2$ К для образцов А14-1-8 (1) и А14-2-9 (2).

широкого пика X_2 (сера), а донорный кремний не обнаружен (стрелкой X_1 отмечено положение пика, связанного с Si [13]). Это совпадает с результатами [13] для эпитаксиальных слоев GaAs, полученных ЖФЭ из галлиевого расплава.

Таким образом, наши результаты показали, что эффект «очистки» арсенида галлия висмутом не только заключается в уменьшении концентрации остаточной примеси, но и сопровождается изменением ее природы. В чистых слоях GaAs, выращенных из висмута, основными фоновыми примесями (по крайней мере в наших условиях выращивания) являются Sn_{Ga} (донор), Zn_{Ga} и Mg_{Ga} (акцепторы), а в слоях, выращенных из галлия, — S_{As} (донор), C_{As} и Si_{As} (акцепторы). Последнее обусловлено, с одной стороны, большим содержанием этих элементов (S, Si, C) в растворителе (согласно ГОСТ, содержание серы и кремния в Ga-99.99999 значительно превышает содержание в нем других примесей, и, кроме того, в процессе выращивания происходит дополнительное загрязнение расплава примесями кремния, и особенно углерода, из материалов лодочки и реактора), с другой стороны, большим коэффициентом распределения (КР) серы: при ЖФЭ из расплава галлия КР донорных примесей VI группы, занимающих места в As-подрешетке GaAs, на несколько порядков превышают КР донорных примесей, встраивающихся в подрешетку Ga (олова), к тому же они увеличиваются с понижением температуры роста [14].

При замене галлиевого расплава висмутом, когда в жидкой фазе не существует избытка галлия по сравнению с мышьяком, КР примесей, встраивающихся в As-подрешетку, уменьшаются более чем на порядок (настоящие результаты показали, что эффект «очистки» арсенида галлия висмутом связан как раз с уменьшением в слоях концентрации серы) и возрастают для примесей, встраи-

¹ Появление пика цинка при легировании GaAs висмутом наблюдалось также в [9].

растающих в подрешетку Ga [3]. По нашим данным, КР олова при $T=700^\circ\text{C}$ увеличивается примерно в 50 раз, хотя содержание его в используемых марках Ga и Bi одинаково. Если еще учесть очень малую растворимость Si в висмуте, особенно при низких температурах [15], то становятся понятными причины изменения природы основных остаточных примесей в слоях GaAs, полученных из висмутового расплава.

Изменение природы фоновых акцепторных примесей, на наш взгляд, является причиной уменьшения степени компенсации в слоях GaAs, поскольку при выращивании из висмута «главными» акцепторами становятся летучие элементы II группы, концентрация которых снижается при отжиге расплава.

Авторы благодарят Ю. Б. Болховитянова, С. И. Чикичева и А. С. Терехова за полезные обсуждения настоящей работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ганина Н. В., Уфимцев В. Б., Фистуль В. И. — Письма ЖТФ, 1982, т. 8, в. 10, с. 620—623.
- [2] Акчурин Р. Х., Бирюлин Ю. Ф., Ле Динь Као, Фистуль В. И., Чалдышев В. В. — Электрон. техн., Материалы, 1984, № 11, с. 78—80.
- [3] Марончук Ю. Е., Полянская Т. А., Якушева Н. А. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1984, т. 20, в. 1, с. 13—16.
- [4] Якушева Н. А., Сикорская Г. В. — Электрон. техн., Материалы, 1985, № 1, с. 47—49.
- [5] Якушева Н. А., Сикорская Г. В., Созинов В. Н. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1985, т. 21, в. 4, с. 534—536.
- [6] Бирюлин Ю. Ф., Ганина Н. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. — Письма ЖТФ, 1986, т. 12, в. 5, с. 274—276.
- [7] Wolfe C. M., Stillman G. E. — Appl. Phys. Lett., 1971, v. 18, N 5, p. 205—208.
- [8] Ozeki M., Nakai K., Dazai K., Ryuzan O. — Japan. J. Appl. Phys., 1974, v. 13, N 7, p. 1121—1126.
- [9] Бирюлин Ю. Ф., Голубев Л. В., Новиков С. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. — ФТП, 1987, т. 21, в. 5, с. 949—952.
- [10] Ashen D. J., Dean P. J., Hurlle D. T. J., Mullin J. B., White A. M., Greene P. D. — J. Phys. Chem. Sol., 1975, v. 36, N 10, p. 1044—1053.
- [11] Магарилл Л. И., Палкин А. М., Созинов В. Н., Шегай О. А., Эвтин М. В. — Письма ЖТФ, 1984, т. 40, в. 10, с. 408—410.
- [12] Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Минервин И. Г., Осутин А. В., Поляков Д. Г. — ЖЭТФ, 1985, т. 88, в. 6, с. 2052—2062.
- [13] Armistead C. J., Davidson A. M., Knowles P., Najda S. P., Stradling R. A., Nicholas R. J., Sessions S. J. — In: Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics. Berlin—Heidelberg—N. Y.—Tokyo, 1983 (Lect. Not. Phys., 177), p. 289—292.
- [14] Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М., 1975. 328 с.
- [15] Girault B., Chevrier F., Joullie A., Bougnot G. — J. Cryst. Growth, 1977, v. 37, N 1, p. 169—177.

Институт физики полупроводников СО АН СССР
Новосибирск

Получено 11.11.1987
Принято к печати 2.06.1988

ФТП, том 22, вып. 11, 1988

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЯХ КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ НАБЛЮДЕНИЯ ДИФфуЗИИ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ НАТРИЯ

Король В. М.

В ионно-легированных слоях (ИЛС) кремния после термического отжига обычно присутствуют остаточные дефекты (ОД), которые оказывают влияние на предельные характеристики $p-n$ -переходов [1]. В этой связи поиск экспрессных методов обнаружения таких дефектов является важной практической за-