

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ ИЗОВАЛЕНТНУЮ ПРИМЕСЬ ИНДИЯ

Кольченко Т. И., Ломако В. М., Родионов А. В., Свешников Ю. Н.

Методом нестационарной емкостной спектроскопии исследовались остаточные глубокие центры в слоях GaAs, легированных индием в процессе роста при газофазной эпитаксии.

Установлено, что в результате изовалентного легирования происходит изменение концентраций электронных ловушек $E1-E3$ ($E_c-0.185$, $E_c-0.44$, $E_c-0.81$ эВ). Наблюдаемое по мере легирования уменьшение концентрации ловушки $E3$ ($EL2$) объясняется связыванием части междоузельных атомов As в упругом поле атомов In. Показано, что изменение концентраций $E1$ и $E2$, по-видимому, обусловлено дополнительной генерацией вакансий As в результате смещения равновесия реакции разупорядочения, по Френкелю, при введении третьей компоненты.

Известно, что изовалентные примеси (ИВП) в GaAs могут оказывать существенное влияние на концентрацию мелких доноров и акцепторов, содействуя очистке материала от ряда неконтролируемых примесей [1-3], приводить к перераспределению амфотерных примесей [4], способствовать уменьшению плотности дислокаций, изменению концентрации некоторых глубоких центров [5, 6] и т. д. Все это свидетельствует о том, что изовалентное легирование открывает новые возможности для управления свойствами GaAs и подчеркивает важное практическое значение ИВП.

К настоящему времени в литературе в основном проанализированы закономерности воздействия ИВП на свойства эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных методом жидкофазной эпитаксии [2, 7]. Предложен механизм очистки таких слоев при легировании висмутом. Особенности влияния ИВП на свойства слоев GaAs, выращенных методами газофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии, практически не изучены. По этим вопросам имеются лишь единичные сообщения [5, 6].

В настоящей работе на основе полученных экспериментальных данных и развиваемых в литературе представлений обсуждаются основные закономерности влияния легирования индием на концентрацию глубоких центров в слоях, полученных эпитаксией из газовой фазы.

Не легированные и легированные индием слои GaAs толщиной ~ 5 мкм были выращены хлоридным методом. В качестве подложек использовались пластины n^+ -GaAs<Te> ориентации <100>. Концентрация In изменялась от $2 \cdot 10^{17}$ до $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³ путем введения в источник галлия соответствующих количеств индия. Температура источника и подложек составляла соответственно 830 и 740 °С. Концентрация электронов в слоях в зависимости от содержания In изменялась от $5.4 \cdot 10^{14}$ до $3.6 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Для измерений $C-V$ -характеристик и нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) использовались структуры с барьером Шоттки GaAs-Al. Контролировалась также плотность дислокаций в слоях.

В спектрах НЕСГУ всех исследованных слоев присутствовало три основных пика $E1-E3$, характеризующихся значениями энергии активации эмиссии 0.18 ($\sigma_{\infty} \approx 10^{-14}$ см²), 0.44 ($\sigma_{\infty} \approx 1.5 \cdot 10^{-15}$ см²), 0.81 эВ ($\sigma_{\infty} \approx 2 \cdot 10^{-13}$ см²) соответственно. Дополнительных центров, обусловленных изовалентным легирова-

нием, не обнаружено (рис. 1). Ловушки $E1-E3$ ранее неоднократно наблюдались в выращенных из расплава кристаллах, а также в эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных методом газовой фазной эпитаксии [7-9]. И хотя природа этих центров окончательно не установлена, на основе литературных данных можно сделать некоторые заключения о происхождении центров.

В не легированных In слоях GaAs наибольшую концентрацию имеет ловушка $E3$, параметры которой совпадают с параметрами известного в литературе центра $EL2$. Природа этого центра и его метастабильные свойства в последнее время интенсивно изучаются. Единодушие в вопросе о происхождении центра в литературе пока отсутствуют, однако имеющиеся данные не оставляют сомнений в том, что $EL2$ представляет собой комплекс, включающий в свой состав антипозиционный дефект As_{Ga} [10]. Согласно предложенной недавно модели [11], вторым компонентом комплекса является As_I . Такая точка зрения нашла поддержку и в публикациях других

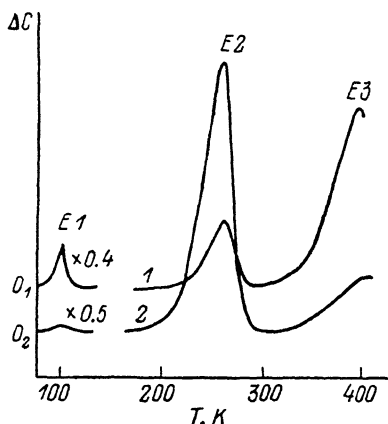


Рис. 1. Спектры НЕСГУ структур с различным содержанием In в эпитаксиальном слое.

Концентрация In, $см^{-3}$: 1 — 0, 2 — $2 \cdot 10^{18}$.

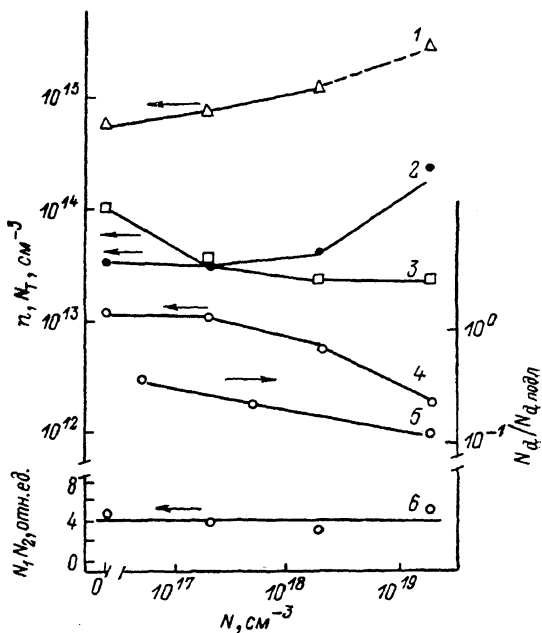


Рис. 2. Изменения концентраций электронов (1), глубоких центров $E2$ (2), $E3$ (3), $E1$ (4), плотности дислокаций по отношению к подложке (5) и произведения концентраций ловушек $E1$ и $E2$ (6) в зависимости от содержания In в эпитаксиальном слое.

авторов [12]. При дальнейшем анализе мы будем основываться именно на этих представлениях о природе ловушки $E3$.

В нелегированных кристаллах GaAs, выращенных при избытке As в расплаве, обычно наблюдается акцепторный центр с энергией ионизации $\Delta E \approx 0.185$ эВ, концентрация которого растет с увеличением содержания As. В [7] показано, что этот центр представляет собой комплекс, включающий вакансию галлия и атом остаточной примеси. В кристаллах GaAs, выращенных из обогащенных галлием расплавов, наблюдался донорный центр $E_c - 0.44$ эВ, обозначенный в литературе как $EL5$ и связываемый с вакансией As [13, 14]. Учитывая вышеизложенное, в дальнейшем будем исходить из того, что наблюдаемые электронные ловушки $E1$ и $E2$, по-видимому, представляют собой комплексы, включающие в свой состав вакансию мышьяка или галлия, и полагать, что концентрации $E1$ и $E2$ пропорциональны концентрациям этих вакансий.

Сравнение спектров НЕСГУ эпитаксиальных слоев показывает, что по мере увеличения концентрации индия наблюдается изменение соотношения концентраций ловушек $E2$ и $E3$. В спектре структуры, не содержащей индия, доминирует пик $E3$, а в спектре структуры с максимальным содержанием индия — $E2$ (рис. 1). Изменение концентраций носителей заряда, глубоких центров, а также плотности дислокаций в слоях в зависимости от содержания In показано на рис. 2. Видно, что поведение ловушек $E1-E3$ в зависимости от уровня

легирования In различно, что также является подтверждением принадлежности их к различным по природе центрам. Концентрация $E1$ в исследуемых слоях относительно невелика и непрерывно падает по мере увеличения концентрации In. Наиболее резкое уменьшение концентрации $E3$ происходит при относительно малом содержании индия, когда концентрации $E2$ и $E1$ остаются практически неизменными. Обращает на себя внимание также тот факт, что изменение концентрации $E2$ при больших концентрациях In прямо противоположно изменению концентрации центра $E1$.

Наблюдаемое по мере легирования In уменьшение плотности дислокаций хорошо коррелирует с данными [8], где плотность дислокаций контролировалась в широком интервале уровней легирования In.

Согласно имеющимся в литературе представлениям, изменение параметров полупроводниковых материалов при изовалентном легировании обусловлено воздействием ИВП на ансамбль точечных дефектов за счет упругого взаимодействия с последними. Это воздействие может быть двояким. С одной стороны, возможно связывание свободных дефектов в комплексы с ИВП, а с другой — генерация дефектов в поле ИВП вследствие сдвига равновесия при введении изовалентной примеси [15–18]. Как видно из рис. 2, значительное изменение концентрации $E3$ происходит в области относительно низких концентраций индия ($\sim 10^{-3}$ %), где не приходится ожидать изменения равновесной концентрации дефектов. Ловушка $E3$ образуется в процессе охлаждения материала, содержащего стабильные изолированные As_{Ga} и подвижные As_I , в результате захвата As_I полем деформации As_{Ga} [2, 9]. В присутствии индия, являющегося примесью III группы элементов, появляется конкурирующий механизм связывания As_I упругим полем In, обуславливающий снижение концентрации $E3$. Равновесные концентрации вакансий мышьяка и галлия при температуре осаждения при этом, видимо, не меняются, и концентрации ловушек $E1$ и $E2$ остаются практически неизменными.

Второй механизм влияния ИВП на свойства полупроводниковых материалов обычно проявляется при концентрациях ИВП $\sim 10^{18} \div 10^{20}$ см $^{-3}$ [13, 15, 18]. В случае, когда размер изовалентного атома больше размеров замещаемого, этот механизм может приводить к генерации вакансий в соседней подрешетке, причем концентрация вакансий должна экспоненциально зависеть от концентрации ИВП [16, 17]:

$$V = V_0 \exp(-gx/kT), \quad (1)$$

где x — доля узлов, занятых ИВП, g — средний вклад в свободную энергию вакансии, обусловленный взаимодействием.

В соответствии с изложенным при изовалентном легировании индием в GaAs можно ожидать дополнительную генерацию вакансий мышьяка, что, очевидно, должно отразиться на концентрации ловушки $E2$. Анализ показал, что заметное увеличение концентрации $E2$ наблюдается при концентрациях In $\geq 10^{18}$ см $^{-3}$, и имеющиеся экспериментальные точки хорошо укладываются на зависимость (1) при $g' = g/kT = 2080$. Эта величина разумно согласуется с соответствующим значением $g' = 2300$ для кремния, легированного оловом [17, 18]. Таким образом, увеличение концентрации ловушки $E2$ при изовалентном легировании индием, по-видимому, обусловлено генерацией вакансий мышьяка в упругом поле ИВП за счет смещения равновесия реакций разупорядочения, по Френкелю или Шоттки. Если процесс генерации V_{As} не связан со смещением равновесия реакций разупорядочения, по Шоттки, то в силу закона действующих масс ($[V]_{As} \times [V]_{Ga} = \text{const}$) генерация V_{As} должна сопровождаться соответствующим уменьшением концентрации V_{Ga} . Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что произведение концентраций ловушек $E1$ и $E2$ при используемых уровнях легирования индием остается практически постоянным (рис. 2). Таким образом, приходим к заключению, что изменение концентраций указанных ловушек, по-видимому, является следствием генерации V_{As} в поле ИВП.

- [1] Соловьева Е. В., Рытова Н. С., Мильвидский М. Г., Ганина Н. В. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 11. С. 2141—2146.
- [2] Бирюлин Ю. Ф., Голубев Л. В., Новиков С. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 949—952.
- [3] Ганина Н. В., Уфимцев В. Б., Фистуль В. И. // Письма ЖТФ. 1982. Т. 8. В. 10. С. 620—623.
- [4] Кривов М. А., Малисова Е. В., Никифорова М. П., Стариков А. Н., Хлудков С. С., Григорьев Ю. А., Егорова О. Л., Освенский В. Г. // Изв. вузов СССР. Физика. 1987. № 9. С. 3—8.
- [5] Lopez M., Abril E., Jimenez V., Aguilar M., Munoz E. // Def. Semicond. Mat. Sci. Forum. 1986. V. 1D-12. P. 335—340.
- [6] Missons M., Singer K. E., Nicholas D. J. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. N 1-4. P. 314—318.
- [7] Соловьева Е. В., Каратаев В. В., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Столяров О. Г. // ФТП. 1972. Т. 14. В. 2. С. 528—532.
- [8] Martin G. M., Mitonneau A., Mircea A. // Electron. Lett. 1977. V. 13. N 7. P. 191—193.
- [9] Samuelson L., Omling P., Titze A., Grimmeiss H. G. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 55. N 1. P. 164—172.
- [10] Makram-Ebeid S., Langlade P., Martin E. M. // Semiinsulating III—V Mater. Nantwich, 1984. P. 184—203.
- [11] Bardeleben H. J., Stievenard D., Deresmes D., Huber A., Bourgoin J. C. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 10. P. 7192—7202.
- [12] Levinson M., Hafalas J. A. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1987. V. 35. N 17. P. 9383—9386.
- [13] Ta L. B., Hobgood H. M., Thomas R. N. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. N 11. P. 1091—1093.
- [14] Глориозова Р. И., Гришина С. П., Колесник Л. И., Омеляновский Э. М., Поляков А. Я. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 8. С. 1450—1454.
- [15] Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 11. С. 2022—2024.
- [16] Рытова Н. С. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 8. С. 1514—1518.
- [17] Рытова Н. С., Соловьева Е. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 8. С. 1380—1387.
- [18] Соловьева Е. В., Лазарева Г. В., Лейферов Б. М., Лотоцкий А. Г., Мильвидский М. Г., Рытова Н. С., Твириова Э. М. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 9. С. 1573—1576.

Научно-исследовательский институт
 прикладных физических проблем
 им. А. Н. Севченко
 БГУ им. В. И. Ленина
 Минск

Получена 26.09.1988
 Принята к печати 28.11.1988