

## Механизм глубокого легирования Fe эпитаксиальных GaAs / AlGaAs-гетероструктур

© И.Я. Герловин, Ю.К. Долгих, С.А. Елисеев, Ю.П. Ефимов, И.А. Недокус, В.В. Овсянкин, В.В. Петров, Б.Я. Бер\*

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Россия

\* Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 июля 1998 г. Принята к печати 5 августа 1998 г.)

На установке молекулярно-пучковой эпитаксии ЭП-1302 выращены предельно легированные железом гетероструктуры, содержащие объемные слои GaAs и  $Al_xGa_{1-x}As$ , а также GaAs/AlGaAs-сверхрешетки. Анализ измеренных методом масс-спектрометрии вторичных ионов профилей вхождения железа показал, что при росте на ориентированных в плоскости [100] подложках предельные концентрации железа для слоев GaAs, а также для GaAs/AlGaAs-сверхрешеток оказываются на 2 порядка меньшими, чем для тройного раствора AlGaAs. Обнаружено, что радикальное увеличение предельной концентрации Fe (вплоть до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) в GaAs/AlGaAs-сверхрешетках может быть достигнуто при росте на подложках, вырезанных с  $3^\circ$  отклонением от плоскости [100]. Существенно, что при таких высоких уровнях легирования в спектрах низкотемпературного (10 К) поглощения и фотолюминесценции сверхрешеток сохраняются узкие экситонные линии. Проанализированы возможные механизмы селективного внедрения железа в GaAs / AlGaAs-гетероструктуры.

Легирование эпитаксиальных GaAs-гетероструктур железом в предельно высокой концентрации (порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) сопровождается образованием обогащенных железом кластеров [1]. Наличие такого рода кластеров существенно модифицирует релаксационные характеристики гетероструктур, делая их пригодными для использования в качестве сверхбыстрых нелинейно-оптических элементов [2]. Было, однако, обнаружено, что использование стандартных технологических приемов (совместное напыление и  $\delta$ -легирование), с помощью которых создавались обогащенные железом кластеры в объемных слоях GaAs и AlGaAs, не позволяет производить глубокое легирование GaAs/AlGaAs-сверхрешеток [1], что существенно ограничивает возможности применения таких структур. (Низкий предельный уровень легирования эпитаксиальных сверхрешеток отмечен также в [3]). В настоящем сообщении приводятся результаты исследований, направленных на поиск режимов эпитаксиального роста, дающих возможность повысить предельный уровень внедрения железа в GaAs / AlGaAs-гетероструктуры.

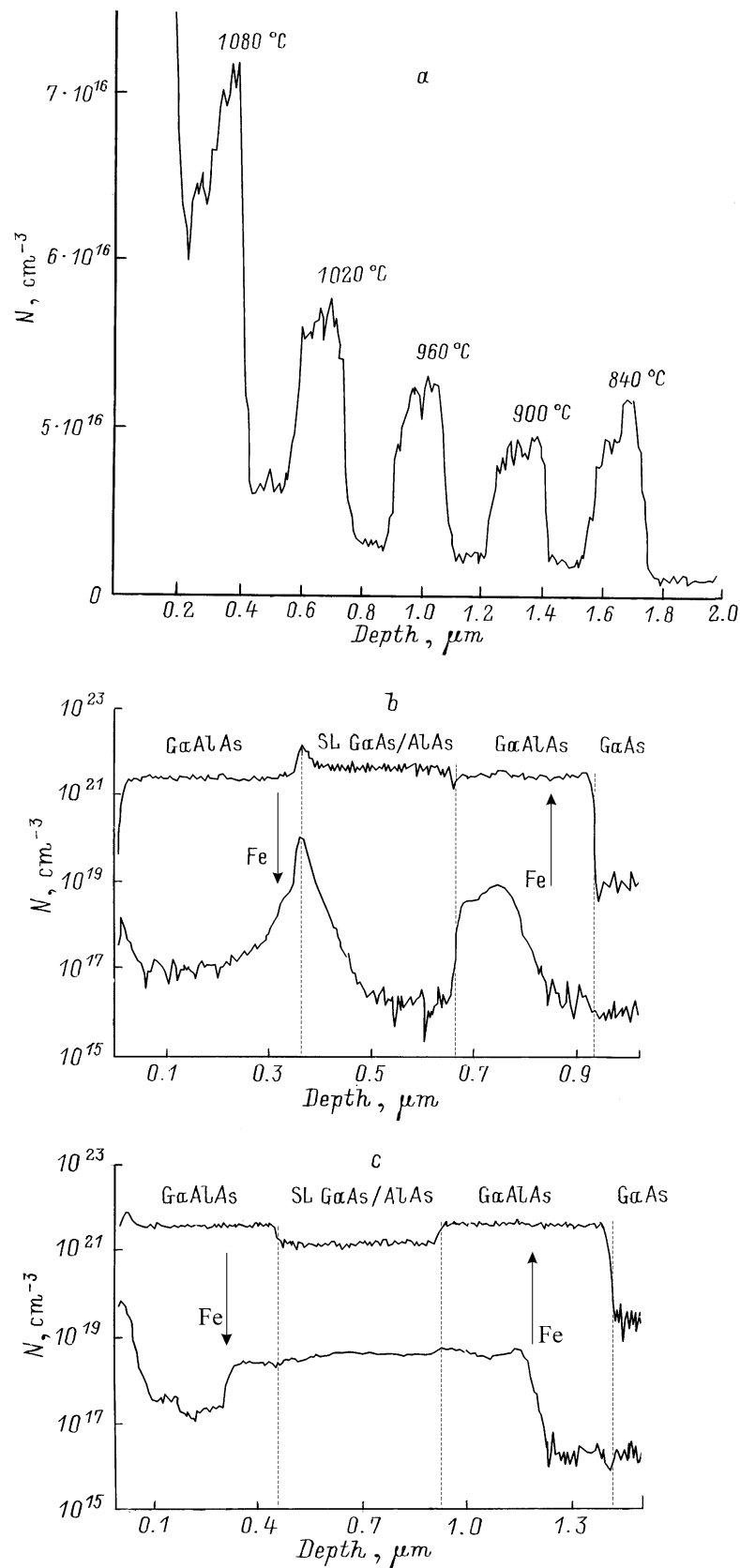
Структуры выращивались на установке молекулярно-пучковой эпитаксии ЭП-1302, оснащенной стандартными молекулярными источниками Ga и Al с тиглями из нитрида бора. Для молекулярного источника Fe использовался тигель из сапфира, поскольку при рабочей температуре источника  $840\text{--}1080^\circ\text{C}$  железо вступает в химическую реакцию с нитридом бора. Рост проводился на полуизолирующих подложках GaAs(100) АГЧП-8. Типичная скорость роста эпитаксиальных слоев составляла  $0.8\text{--}1.1 \text{ мкм/ч}$ .

Исследование распределения основных компонентов и легирующей примеси в выращенных структурах проводилось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) на ионном микрозонде CAMECA IMS4F. Глубина кратера ионного травления измерялась на механическом профилометре DEKTAK. Точные значения

концентрации атомов железа в GaAs и GaAlAs определялись с использованием калибровочных образцов, полученных имплантацией атомов железа в соответствующий кристалл.

Для определения предельного уровня вхождения Fe в GaAs производилось пробное легирование при разных интенсивностях молекулярного пучка железа. С этой целью в процессе непрерывного эпитаксиального роста слоя GaAs осуществлялось относительно кратковременное (10 мин) открывание молекулярного пучка Fe при постоянной температуре источника. После перекрытия пучка температура источника Fe повышалась до следующего фиксированного значения. В это время легированный слой зарастивался чистым слоем GaAs. Затем пучок Fe снова кратковременно открывался и т.д. Таким способом был ступенчато пройден температурный интервал  $840\text{--}1080^\circ\text{C}$ . Контроль качества эпитаксиального слоя в процессе роста осуществлялся по картине дифракции быстрых электронов. Было установлено, что при температуре источника железа выше  $1080^\circ\text{C}$  наблюдается нарушение эпитаксиального роста, проявляющееся в появлении на дифракционной картине рефлексов, характеризующих трехмерный рост.

Профиль концентрации Fe в легированном образце представлен на рис. 1, а. Как видно из рисунка, в образце можно выделить две области, существенно различающиеся по характеру вхождения легирующей примеси — объемную и приповерхностную. В первой наблюдаются отчетливо выраженные легированные слои, концентрация железа внутри которых постоянна. Легированные слои имеют резкие границы, причем положение границ в точности соответствует моментам открывания и закрывания молекулярного источника Fe. Такая форма профиля легирования указывает на отсутствие диффузии легирующей примеси. Значения концентрации Fe оказались



**Рис. 1.** Профили легирования гетероструктур. *a* — образец 73 (толстый слой GaAs), *b* — образец 151 (сверхрешетка на подложке с ориентацией (100)), *c* — образец 153 (сверхрешетка на подложке с отклонением на  $3^\circ$  от ориентации (100)).

практически одинаковыми во всех легированных слоях, хотя плотности молекулярных пучков в крайних точках различались на 3 порядка. Фактически это означает, что полученное значение концентрации  $(5 \pm 2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  соответствует предельному уровню устойчивого вхождения железа в слои GaAs при данных условиях роста. Дальнейшие эксперименты показали, что величина предельной концентрации Fe остается постоянной при изменении температуры роста в интервале 450–550°C и вариации кристаллографической ориентации подложки в пределах отклонения (0–3°) от плоскости (100).

Существенно иначе выглядит профиль концентрации железа в исходно не легированном приповерхностном слое. Вблизи поверхности концентрация Fe превышает  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  и плавно спадает в глубь кристалла. Фактически именно в приповерхностном слое толщиной 100–200 нм сосредоточено основное количество примеси Fe, введенной в процессе легирования.

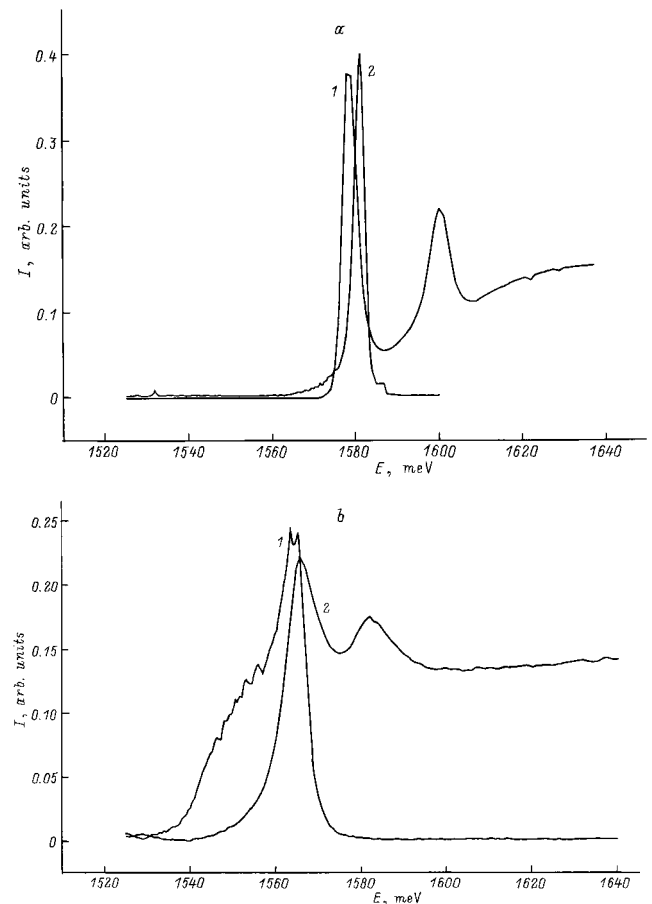
Для образцов, содержащих объемные слои тройного раствора AlGaAs, предельный уровень устойчивого легирования железом оказался по крайней мере на 2 порядка больше, чем для чистого GaAs. Это значение слабо зависело от температуры роста и кристаллографической ориентации подложки.

Как показали последующие исследования, закономерности легирования многослойных гетероструктур оказываются существенно иными. На рис. 1, *b, c* продемонстрированы профили легирования образцов 151 и 153, каждый из которых содержал GaAs/AlGaAs-сверхрешетку (30–35 периодов 7 нм GaAs / 7 нм Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As), заключенную между толстыми (400 нм) слоями тройного раствора Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As. Легирование железом производилось непрерывно, начиная с середины первого слоя тройного раствора и кончая серединой второго слоя. Плотность молекулярного пучка Fe соответствовала предельно высокому уровню легирования тройного раствора; температура источника железа для обеих структур составляла 1010°C. Как видно из рис. 1, *b*, в образце 151, выращенном на ориентированной строго в плоскости (100) подложке, первый слой тройного раствора равномерно легируется железом до концентрации  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . На границе со сверхрешеткой концентрация Fe резко падает до  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Это значение остается постоянным почти по всей сверхрешетке, но вблизи границы со вторым слоем тройного раствора начинает возрастать. Непосредственно на границе концентрация Fe достигает  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  и затем, по мере продвижения в глубь тройного раствора, спадает до равновесного значения  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Наблюдаемый в этом образце низкий предельный уровень легирования GaAs/AlGaAs-сверхрешетки хорошо согласуется с данными работ [1,3].

Профиль концентрации железа в образце 153, выращенном на подложке, отклоненной от кристаллографической плоскости (100) на 3° в направлении (110), разительно отличается от профиля образца 151. (Номинальные размерные параметры, а также технологические режимы роста и легирования образцов 151 и 153 почти

не различались). Как видно из рис. 1, *c*, концентрация железа в образце 153 остается постоянной во всей области легирования, не испытывая заметных скачков на границе между сверхрешеткой и тройным раствором. Среднее значение концентрации Fe составляет при этом  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Сопоставление рис. 1, *c* и *b* позволяет заключить, что использование отклоненной на 3° подложки дает возможность радикально (более чем в 100 раз) повысить предельный уровень легирования железом GaAs/AlGaAs-сверхрешетки.

Несмотря на очень высокий уровень легирования железом, степень структурного совершенства сверхрешетки в образце 153 оказалась достаточно высокой. Этот вывод был сделан по результатам исследования спектров люминесценции и поглощения легированных образцов в области экситонных переходов в сверхрешетке. Для сравнения регистрировались также спектры нелегированного контрольного образца 136, имевшего такую же структуру. Перед регистрацией спектров поглощения производилось селективное травление непрозрачной GaAs-подложки по методике, изложенной в [4]. Люминесценция возбуждалась излучением He-Ne-лазера и регистрировалась спектрометром ДФС-24. Анализ полученных спектров (рис. 2) позволяет заключить, что



**Рис. 2.** Спектры поглощения (1) и экситонной люминесценции (2) сверхрешеток. *a* — образец 136 (нелегированный), *b* — образец 153.

введение Fe в сверхрешетку не сопровождается резким ухудшением ее качества. В спектрах поглощения и люминесценции образца 153 наблюдаются отчетливые пики, положение которых соответствует экситонам сверхрешетки. Ширины экситонных пиков и значения стоксова сдвига лишь в 1.5 раза превышают ширины соответствующих пиков контрольного образца. Ширины экситонных пиков образца 151, практически не содержащего, согласно данным ВИМС, железа в сверхрешетке, не уступают соответствующим значениям для образца 153. Это означает, что основной причиной уширения является связанное с легированием общее увеличение дефектности гетероструктур, а не взаимодействие с ионами железа экситонов сверхрешетки.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать определенные заключения о механизмах, формирующих профиль легирования железом GaAs/AlGaAs-гетероструктур. Наиболее понятным представляется процесс вхождения Fe в объемные слои чистого GaAs и тройного раствора. Ионы Fe, имеющие меньший, чем Ga, ионный радиус и другую симметрию координационных связей, являются для кристалла GaAs неизоструктурной примесью. Исходя из этого можно ожидать, что железо, как легирующая примесь, будет преимущественно входить в позиции с нарушенным структурным совершенством, т.е. вблизи структурных дефектов и других примесей. По-видимому, именно концентрацией таких дефектов определяется предельный уровень устойчивого легирования Fe эпитаксиальных слоев GaAs. Сильная связь с дефектами препятствует диффузии легирующих ионов, чем и объясняется наличие резких границ профиля легирования на рис. 1, а. Избыточные ионы железа, не связавшиеся в процессе роста, накапливаются на ростовой поверхности, частично диффундируя в глубь материала. Именно они формируют обогащенный железом приповерхностный слой легированных образцов.

Тройной раствор AlGaAs отличается от чистого GaAs повышенным содержанием примесного кислорода, концентрация которого, согласно [4], может превышать  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Кроме того, в тройном растворе роль дефектов, связывающих ионы Fe, могут играть флуктуации состава. Вполне разумно предположить, что совместное действие этих факторов и приводит к резкому увеличению предельного уровня легирования AlGaAs.

К сожалению, с помощью такой простой модели не удастся объяснить наблюдавшиеся закономерности легирования железом GaAs/AlGaAs-сверхрешеток. Сюда в первую очередь следует отнести крайне низкий предельный уровень легирования при росте на  $0^\circ$  подложку (рис. 1, б). Если исходить из количественного содержания тройного раствора в сверхрешетке, то можно было ожидать приблизительно двукратного уменьшения концентрации Fe по сравнению с толстым слоем AlGaAs, тогда как реально концентрация падает более чем на 2 порядка. Кроме того, рассмотренная модель не дает объяснения радикальному увеличению предельного уровня легирования сверхрешеток при отклонении кристаллографической ориентации подложки от плоскости

(100) (см. рис. 1, б и с). Основным следствием такого отклонения является изменение формы ростовой поверхности (образование террас) и гетерограниц. Отсюда следует, что сам факт существования чередующихся гетерограниц, а также их форма радикально влияют на процесс легирования GaAs/AlGaAs-гетероструктур железом. Имеющихся экспериментальных данных явно недостаточно для идентификации механизма такого влияния. Можно только предположить, что этот механизм связан с условиями поверхностной диффузии атомов легирующей примеси в процессе эпитаксиального роста. Выявление конкретных процессов, определяющих предельный уровень легирования GaAs/AlGaAs-гетероструктур, требует дальнейшего исследования.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 97-02-18163 и 97-02-18339).

## Список литературы

- [1] M.W. Bench, C.B. Carter, F. Wang, P.I. Cohen. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2400 (1995).
- [2] D.R. Dykar, D.J. Eaglesham, U.D. Keil, B.I. Greene, P.N. Saete, I.N. Pfeiffer, R.F. Kopf, S.B. Darac, K.W. West. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **241**, 245 (1992).
- [3] M.R. Melloch, C.I. Chang, N. Otsuka, K. Mahalingam, J.M. Woodal, P.D. Kirchner. *J. Cryst. Growth*, **127**, 499 (1993).
- [4] J.J. LePore. *J. Appl. Phys.*, **51**, 6441 (1980).

Редактор В.В. Чалдышев

## Heavy Fe doping of MBE grown GaAs/AlGaAs heterostructures

I.Ya. Gerlovin, Yu.K. Dolgikh, S.A. Eliseev, Yu.P. Efimov, I.A. Nedokus, V.V. Ovsyankin, V.V. Petrov, B.Ya. Ber\*

Physical Institute of St. Petersburg University,  
198904 Petrodvorets, Russia

\* A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Heavily Fe-doped bulk GaAs, AlGaAs alloys and GaAs/AlGaAs superlattices (SL) are grown on EP-1302 MBE standard set. Analysis of structure profiles grown reveals that the upper limit of Fe doping concentration in AlGaAs alloy exceeds at least  $10^2$  times the latter in bulk GaAs and GaAs/AlGaAs SL. Drastic augment of upper Fe concentration limit ( $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) in GaAs/AlGaAs SL was obtained using  $3^\circ$  misoriented substrates from cut (100) plane. Extinction and luminescence spectra of heavily doped samples maintain narrow excitonic lines despite the presence of Fe in high concentration. Possible mechanisms of selective Fe implantation in GaAs/AlGaAs structures have been discussed.

Fax: (812) 428-72-40

E-mail: efimov@snoopy.phys.spb.ru