

Влияние легирования индием на формирование комплексов кремний–вакансия галлия в арсениде галлия, выращенном методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре

© А.Е. Куницын, В.В. Чалдышев, С.П. Вуль, В.В. Преображенский*, М.А. Путьято*, Б.Р. Семягин*

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

*Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 17 мая 1999 г. Принята к печати 17 мая 1999 г.)

Проведены исследования низкотемпературной фотолюминесценции слоев арсенида галлия, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой (200°C) температуре (LT GaAs) и легированных кремнием или совместно кремнием и индием. В спектрах фотолюминесценции неотожженных образцов наблюдалась только линия, связанная с мелкими акцепторами. После отжига образцов в спектрах фотолюминесценции появлялась полоса с энергией ~ 1.2 эВ, обусловленная формированием комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$. Определена энергия активации образования комплексов, которая оказалась близкой к энергии активации диффузии вакансий галлия, и в LT GaAs:Si составляет 1.9 ± 0.3 эВ. Установлено, что совместное легирование LT GaAs кремнием и индием приводит к увеличению энергии активации образования комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ до 2.5 ± 0.3 эВ. Высказано предположение о том, что увеличение энергии активации связано с взаимодействием вакансий галлия с индием за счет локальных деформаций решетки.

Введение

Вакансии галлия оказывают существенное влияние на свойства объемных кристаллов и эпитаксиальных слоев GaAs. Если арсенид галлия легирован мелкими донорными примесями (например, Si), то взаимодействие доноров с вакансиями приводит к формированию устойчивых комплексов. Такие комплексы ухудшают эффективность легирования и могут контролировать время жизни носителей заряда. Для выявления и изучения комплексов типа Si-V_{Ga} обычно проводятся исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ), в которых наблюдается характеристическая полоса с энергией вблизи 1.2 эВ [1–3]. Особенно важную роль вакансии галлия играют в слоях GaAs, выращиваемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при низкой ($< 300^{\circ}\text{C}$) температуре. Главной особенностью этого материала (LT GaAs), определяющей его уникальные свойства, является большой избыток мышьяка (до 1.5 ат%), захватываемый в слой в процессе роста. Хотя большая часть избыточного мышьяка входит в кристалл в виде антиструктурных дефектов (As_{Ga}), концентрация которых достигает 10^{20} см^{-3} [4], концентрация вакансий галлия также весьма велика и составляет $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [5]. Предполагается [6], что V_{Ga} являются основными компенсирующими акцепторами в LT GaAs, обеспечивающими закрепление уровня Ферми вблизи уровня глубокого донора As_{Ga} . Кроме того, обычно предполагается [7], что миграция вакансий галлия играет ключевую роль в переносе и преципитации избыточного мышьяка и формировании системы наноразмерных кластеров As в матрице LT GaAs при отжиге. Предполагается также [8,9], что диффузия вакансий галлия приводит к усиленной взаимной диффузии (In-Ga , Al-Ga)

и размытию интерфейса в одиночных квантовых ямах и сверхрешетках (AlAs/GaAs и InAs/GaAs), выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре.

В данной работе методом ФЛ проведены исследования формирования комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ в слоях LT GaAs:Si, отоженных при различных температурах. Исследовано также влияние изовалентного легирования индием на формирование этих комплексов.

Образцы и методика эксперимента

Слой LT GaAs выращивались в установке молекулярно-лучевой эпитаксии "Катунь" на подложках полужолирующего арсенида галлия диаметром 40 мм и ориентацией (100). Рост производился при температуре 200°C со скоростью 1 мкм/ч при давлении мышьяка 7×10^{-4} Па. Толщина слоя LT GaAs составляла 0.5 мкм. На поверхности образцов также выращивался слой AlAs толщиной 50 нм с целью предотвращения испарения мышьяка при отжиге.

Были выращены две группы слоев. Первая партия легировалась только мелкой донорной примесью кремнием (концентрация $7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), вторая — кремнием ($7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и изовалентной примесью In ($2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

После процедуры роста образцы были разделены на несколько частей, одна из которых сохранялась неотожженной, а остальные подвергались отжигу при различных температурах. Отжиг образцов производился в атмосфере чистого водорода в течение 15 мин. Температура отжига варьировалась в пределах $600\text{--}850^{\circ}\text{C}$.

Исследования фотолюминесценции (ФЛ) проводились при температуре 4.2 К в спектральном диапазоне

0.8–1.2 мкм. Для возбуждения излучения использовался Ar^+ -лазер (линия 514.5 мкм), регистрация сигнала осуществлялась охлажденным фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62.

Результаты эксперимента

Как не легированные, так и легированные индием неотожженные образцы *LT* GaAs характеризовались крайне слабой интегральной интенсивностью фотолюминесценции, что связано с весьма малым временем жизни носителей заряда в этом материале. В спектрах неотожженного *LT* GaAs наблюдалась единственная линия, связанная с рекомбинацией на мелких акцепторах (1.498 эВ). Линии, связанные с рекомбинацией на свободных экситонах, не наблюдались, что характерно для *LT* GaAs [10].

На рис. 1 приведены спектры фотолюминесценции не легированного и легированного индием *LT* GaAs, отожженного при 710°C. Видно, что кроме линии А, связанной с мелкими акцепторами, в спектре появляется также слабая широкая полоса в области 1.2 эВ, связанная с глубокими центрами, представляющими собой комплексы вакансии галлия — донор (в данном случае $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$) [1–3]. Видно, что в образцах, легированных индием, интенсивность этой полосы гораздо меньше, чем в образцах, не легированных In, что свидетельствует о меньшей концентрации комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$.

При повышении температуры отжига (на рис. 2 показаны спектры ФЛ образцов не легированного и легированного индием *LT* GaAs, отожженных при 800°C) интегральная интенсивность фотолюминесценции увеличивается как за счет некоторого усиления линий краевой ФЛ, так и за счет значительного возрастания интенсивности линии, связанной с глубокими центрами. По-видимому, увеличение интенсивности линий краевой люминесценции объясняется увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда по мере отжига собственных

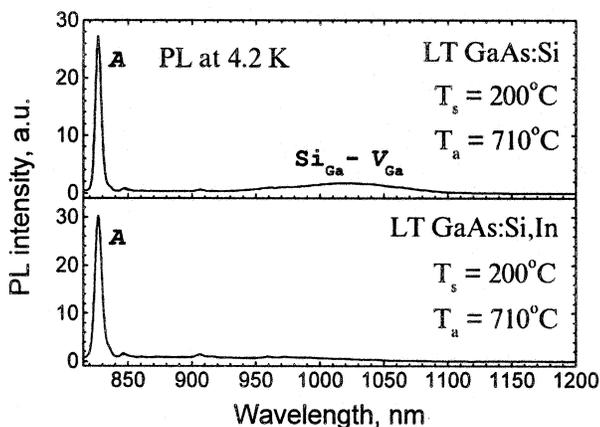


Рис. 1. Спектры низкотемпературной ФЛ образцов *LT* GaAs:Si и *LT* GaAs:Si:In, выращенных при 200°C и отожженных при 710°C.

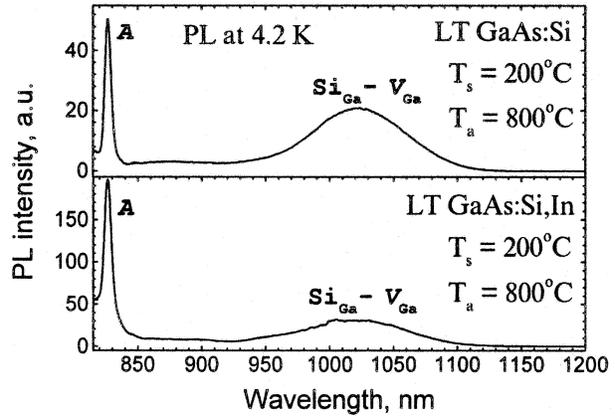


Рис. 2. Спектры низкотемпературной ФЛ образцов *LT* GaAs:Si и *LT* GaAs:Si:In, выращенных при 200°C и отожженных при 802°C.

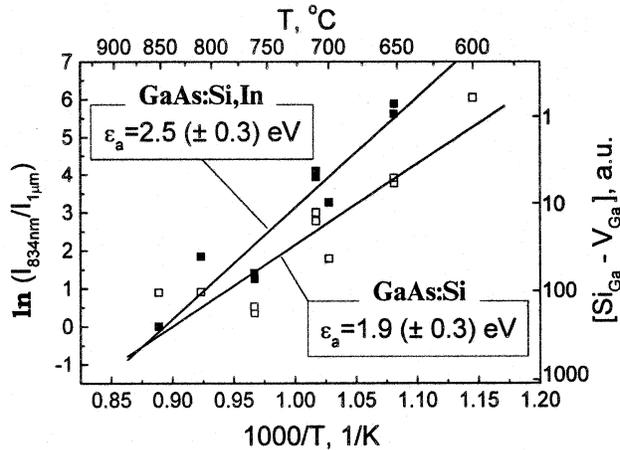


Рис. 3. Температурные зависимости логарифма отношения интенсивностей линии рекомбинации на мелком акцепторе к линии, связанной с комплексами $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$.

дефектов решетки. Интенсивность же линии, связанной с комплексами $\text{Si}_{\text{Ga}}-\text{V}_{\text{Ga}}$, возрастает на 2–3 порядка что может быть объяснено только увеличением количества этих комплексов.

Изменение интенсивности отдельных линий фотолюминесценции в спектрах различных образцов не позволяет судить об изменении относительной концентрации дефектов, отвечающих за возникновение этих линий, поскольку интенсивность ФЛ зависит не только от концентрации центров рекомбинации, но и от времени жизни носителей заряда в исследуемом материале. Известно, что в процессе отжига в структуре образцов *LT* GaAs происходят значительные изменения, связанные с образованием кластеров мышьяка и уменьшением количества точечных дефектов. Ясно, что при таких изменениях структуры материала время жизни неравновесных носителей заряда может изменяться в очень широких пределах. Поэтому для определения изменения concentra-

ции комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ использовалась не абсолютная величина интенсивности линии ФЛ, связанной с этим дефектом, а ее отношение к линии рекомбинации на мелких акцепторах.

Из рис. 3 представлены зависимости логарифма отношения интенсивностей линии фотолюминесценции, связанной с комплексами $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$, и линии красной люминесценции от температуры отжига для не легированных и легированных индием образцов *LT* GaAs. Видно, что при низкой температуре отжига разница в концентрациях комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ весьма значительна, в то время как при высокой температуре отжига их концентрации примерно одинаковы. По наклону прямой, полученной в результате статистической обработки результатов, можно определить энергию активации образования комплексов. Для образцов, не легированных индием, она равна 1.9 ± 0.3 эВ. В случае легирования In энергия активации образования комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ составляет 2.5 ± 0.3 эВ. Разница составляет 0.6 эВ, что превышает погрешность измерений.

Обсуждение результатов

Образование комплексов, состоящих из пары вакансия галлия–кремний в подрешетке галлия, свойственно монокристаллам и эпитаксиальным слоям арсенида галлия, полученным различными методами. Обычно предполагается [11], что формирование комплексов вакансия галлия–мелкий донор в эпитаксиальных слоях происходит непосредственно на стадии роста кристалла. Наши исследования, однако, показали, что в случае низкотемпературной МЛЭ концентрация комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$, образующихся в процессе роста слоев, мала. Интенсивное формирование комплексов происходит при отжиге слоев *LT* GaAs и усиливается с увеличением температуры отжига. Это означает, что комплексообразование происходит вследствие миграции дефектов и примесей, т. е. по механизму, характерному для объемных монокристаллов.

Вообще говоря, при заданной путем легирования достаточно высокой концентрации доноров Si_{Ga} формирование комплексов является результатом двух последовательных процессов: образование свободной вакансии и ее миграции к узлу решетки, в котором находится атом кремния. Движение атомов кремния можно не учитывать, так как известно, что коэффициент диффузии вакансий в GaAs значительно превышает коэффициент диффузии примесей замещения. Энергия активации диффузии вакансий галлия в GaAs составляет по данным [12] 1.7 ± 0.5 эВ, а по данным [13] — 1.7 ± 0.3 эВ.

Энергия образования вакансий галлия в GaAs весьма велика и составляет 4.0 ± 0.5 эВ [12]. Особенность арсенида галлия, выращенного методом МЛЭ при низкой температуре, состоит в том, что этот материал содержит высокую концентрацию вакансий галлия $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [5], т. е. концентрация вакансий галлия в слоях *LT* GaAs

сопоставима с концентрацией кремния, и для формирования комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ образования дополнительных вакансий не требуется.

Таким образом, в слое GaAs:Si, выращенном методом МЛЭ при низкой температуре, содержится высокая концентрация V_{Ga} и доноров Si_{Ga} (в условиях большого избытка мышьяка атомы Si преимущественно встраиваются в подрешетку галлия [14]). Формирование комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$, однако, не происходит, поскольку диффузия дефектов и примесей при низкой температуре “заморожена”. При отжиге имеющиеся в *LT* GaAs вакансии галлия становятся подвижными и в процессе диффузии захватываются атомами кремния с образованием комплексов. Энергия активации процесса комплексообразования должна быть равна энергии активации миграции вакансий. Согласно нашим данным, эта энергия для слоев *LT* GaAs:Si, не легированных индием, составляет 1.9 ± 0.3 эВ. Эта величина действительно хорошо согласуется с данными для энергии активации диффузии вакансий галлия [12,13].

Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют, что энергия активации образования комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ в образцах, легированных и не легированных индием, различаются довольно значительно. Видно, что энергия активации образования комплексов $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ в легированных индием образцах на ~ 0.6 эВ превосходит энергию активации комплексов в не легированном индием материале. Рассмотрим вероятные причины этого явления.

Поскольку концентрация вакансий галлия в наших образцах не измерялась, можно было бы предположить, что увеличение энергии образования комплексов связано с недостаточной концентрацией вакансий галлия в материале, легированном индием, что приводит к необходимости генерации дополнительных V_{Ga} для образования комплексов. Это предположение, однако, входит в противоречие с данными, полученными в результате наших предшествующих исследований [15]. Так, исследования оптического поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне показали, что *LT* GaAs, легированный индием, содержит большую концентрацию избыточного мышьяка и большую концентрацию антиструктурных дефектов As_{Ga} по сравнению с нелегированным материалом. Известно [16], что отношение концентраций $\text{As}_{\text{Ga}^+}/\text{As}_{\text{Ga}^0}$ сохраняется примерно постоянным в широком интервале температур роста и соотношений потоков As/Ga. Увеличение количества положительно заряженных дефектов в свою очередь, очевидно, должно сопровождаться увеличением концентрации вакансий галлия, которые, как предполагается в [6], являются основными компенсирующими акцепторами. Следует также отметить, что, несмотря на высокую концентрацию мелких доноров Si ($7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), исследованные нами неотожженные слои были высокоомными, т. е. концентрация компенсирующих акцепторов должна быть выше, чем концентрация мелких доноров. Кроме того, проведенные ранее исследования [15] *LT* GaAs методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что при отжиге

материал, легированный индием, содержит более высокую концентрацию больших по размеру кластеров мышьяка по сравнению с нелегированным LT GaAs. В настоящее время считается, что образование кластеров мышьяка происходит за счет диффузии избыточного мышьяка по вакансиям галлия. Таким образом, мы вправе с большой долей уверенности предположить, что легирование LT GaAs индием не должно сопровождаться уменьшением в нем концентрации вакансий галлия.

Вероятной причиной увеличения энергии образования комплексов $Si_{Ga}-V_{Ga}$ в легированных индием образцах представляется взаимодействие вакансий галлия с атомами индия в процессе диффузии вакансий в кристалле. Действительно, в исследованных образцах концентрация индия превышает концентрацию кремния более чем на порядок, и хотя индий представляет собой изовалентную примесь и электрически не активен в арсениде галлия, различие в размерах атомов индия и галлия приводит к возникновению локальных упругих деформаций в окрестностях узлов кристаллической решетки, занятых атомами индия. С другой стороны, вакансия создает в материале локальные деформации противоположного знака. Ясно, что такие дефекты, создающие противоположные по знаку локальные деформации, имеют тенденцию к сближению и образованию комплексов, снижающих свободную энергию материала. Подобные комплексы могут иметь энергию связи порядка нескольких десятых эВ, однако менее стабильны, чем комплексы дефектов, образованные за счет электрического взаимодействия. При повышении температуры отжига эти промежуточные комплексы распадаются, и освободившаяся вакансия галлия продолжает диффундировать по кристаллу до образования более стабильного комплекса с донором кремния.

Заключение

Исследования спектров ФЛ при 4.2 К слоев GaAs, выращенных методом МЛЭ при низкой температуре и легированных кремнием, показали, что в неотожженных образцах концентрация комплексов $Si_{Ga}-V_{Ga}$ весьма мала и не обнаруживается экспериментально, т.е., несмотря на высокую концентрацию вакансий галлия и доноров кремния, эти дефекты практически не взаимодействуют друг с другом в процессе низкотемпературной МЛЭ. Формирование комплексов $Si_{Ga}-V_{Ga}$ происходит при отжиге материала.

Из данных низкотемпературной ФЛ определена энергия активации образования комплексов $Si_{Ga}-V_{Ga}$ в слоях LT GaAs, легированных кремнием. Эта энергия составляет 1.9 ± 0.3 эВ, что соответствует энергии активации диффузии вакансий галлия.

Установлено, что совместное легирование LT GaAs кремнием и индием приводит к увеличению энергии активации образования комплексов $Si_{Ga}-V_{Ga}$ до 2.5 ± 0.3 эВ.

Возможной причиной этого является взаимодействие вакансий галлия с изовалентными примесями In за счет локальных деформаций решетки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-02-17617) и министерства науки РФ в рамках программ "Фуллереы и атомные кластеры" и "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 97-2044 и 97-1035).

Список литературы

- [1] E.W. Williams. Phys. Rev., **168**, 922 (1968).
- [2] E.W. Williams, H.B. Bell. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R.K. Willardson and G.C. Beer (Academic Press, N.Y.-London) **8**, 321 (1972).
- [3] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **30**, 1123 (1996).
- [4] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F. Smith, B.Y. Tsaur, A.R. Calawa. Appl. Phys. Lett., **54**, 1881 (1989).
- [5] J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, S. Eichler, M. Luysberg, H. Sohn, E.R. Weber. Appl. Phys. Lett., **71**, 638 (1997).
- [6] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, W. Walukiewicz. Appl. Phys. Lett., **67**, 279 (1995).
- [7] Z. Liliental-Weber, X.W. Lin, J. Washburn, W. Schaff. Appl. Phys. Lett., **66**, 2086 (1995).
- [8] C. Kisielowski, A.R. Calawa, Z. Liliental-Weber. J. Appl. Phys., **80**, 156 (1996).
- [9] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, Yu.G. Musikhin, A.A. Suvorova, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin, P. Werner. Appl. Phys. Lett., **74**, 1442 (1999).
- [10] Н.А. Берг, А.И. Вейнгер, М.Д. Вилисова, С.И. Голощапов, И.В. Ивонин, С.В. Козырев, А.Е. Куницын, Л.Г. Лаврентьева, Д.И. Лубышев, В.В. Преображенский, Б.Р. Семягин, В.В. Третьяков, В.В. Чалдышев, М.П. Якубеня. ФТТ, **35**, 2609 (1993).
- [11] I.A. Bobrovnikova, L.G. Lavrentieva, M.P. Rusaikin, M.D. Vili-sova. J. Cryst. Growth, **123**, 529 (1992).
- [12] J.-L. Rouviere, Y. Kim, J. Cunningham, J.A. Rentschler, A. Bourret, A. Ourmazd. Phys. Rev. Lett., **68**, 2798 (1992).
- [13] D.E. Bliss, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, K.T. Chan, S. Tanigawa. J. Appl. Phys., **71**, 1699 (1992).
- [14] S.A. McQuaid, R.C. Newman, M. Missous, S. O'Hagan. Appl. Phys. Lett., **61**, 3008 (1992).
- [15] N.A. Bert, V.V. Chaldyshev, A.E. Kunitsyn, Yu.G. Musikhin, N.N. Faleev, V.V. Tretyakov, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, B.R. Semyagin. Appl. Phys. Lett., **70**, 3146 (1997).
- [16] M. Luysberg, H. Sohn, A. Prasad, P. Specht, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg. J. Appl. Phys., **83**, 561 (1998).

Редактор В.В. Чалдышев

Influence of indium doping of gallium arsenide grown by molecular beam epitaxy at low temperature on the silicon–gallium vacancy complex formation

A.E. Kunitsyn, V.V. Chaldyshev, S.P. Vul,
V.V. Preobrazhenskii*, M.A. Putyato*, B.R. Semyagin*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

*Institute of Semiconductor Physics,
Novosibirsk 630090, Russia

Abstract Low-temperature photoluminescence (PL) experiments on gallium arsenide layers grown by molecular beam epitaxy at low (200°C) temperature (*LT* GaAs) and doped with silicon or with silicon and indium have been performed. PL spectra of as-grown samples demonstrate a shallow acceptor-related line only. After annealing an additional line at ~ 1.2 eV was revealed, which was attributed to $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ complexes. The complex formation activation energy has been found to be close to the gallium vacancy migration activation energy and is equal to 1.9 ± 0.3 eV for *LT* GaAs:Si. It was found that doping with silicon and indium led to an increase in the $\text{Si}_{\text{Ga}}\text{-V}_{\text{Ga}}$ complex formation activation energy up to 2.5 ± 0.3 eV. We suggested that the increase in the activation energy was controlled by the gallium vacancy–indium interaction through the local lattice deformation.