

УДК 621.315.592

О КОРРЕЛЯЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ИНТЕНСИВНОСТИ “УГЛЕРОДНОЙ” ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С $h\nu_m \approx 1.49$ эВ И КОНЦЕНТРАЦИЙ ВАКАНСИЙ МЫШЬЯКА В ПОЛУИЗОЛИРУЮЩИХ НЕЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ GaAs

© 1995 г. К. Д. Глинчук, В. И. Гурошев, В. П. Кладько, А. В. Прохорович

Институт физики полупроводников АН Украины

Поступила в редакцию 17.01.94 г.

Проведено сопоставление изменений интенсивности полосы люминесценции с $h\nu_m \approx 1.49$ эВ, обусловленной излучательными переходами свободных электронов на нейтральные атомы углерода в мышьяковой подрешетке арсенида галлия, и концентрации вакансий мышьяка $[V_{As}]$ по радиусу x полуизолирующих нелегированных кристаллов GaAs. Показано, что на опыте не наблюдается предполагаемой ранее детальной корреляции изменений $I_{1.49}$ и $[V_{As}]$ с x . Отмеченное связано с определенной рекомбинационной неоднородностью полуизолирующих нелегированных кристаллов GaAs и неоднородным выпадением вакансий мышьяка V_{As} во время роста кристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Полуизолирующие нелегированные кристаллы арсенида галлия (ПИН GaAs) широко используются для изготовления дискретных полупроводниковых приборов и интегральных схем [1 - 3]. Надежность и воспроизводимость их характеристик во многом определяются однородностью кристаллов. Поэтому значительное внимание уделяется изучению однородности последних и выяснению причин, приводящих к неоднородности их электрофизических свойств [3, 4]. Настоящая работа также связана с изучением однородности кристаллов ПИН GaAs. Ее сущность заключается в следующем.

Весьма важной характеристикой однородности кристаллов ПИН GaAs является распределение в них различных собственных точечных дефектов, в частности, вакансий мышьяка V_{As} (их концентрация $[V_{As}]$) [3]. О распределении последних обычно судят по соответствующим изменениям интенсивности полосы люминесценции с положением максимума излучения $h\nu_m \approx 1.49$ эВ $I_{1.49}$, обусловленной излучательными переходами свободных электронов на нейтральные (заполненные дырками) атомы углерода в мышьяковой подрешетке арсенида галлия C_{As}^0 . Их равновесная концентрация – $[C_{As}^0]$, избыточная – $[\delta C_{As}^0]$; очевидно, $[C_{As}^0] = 0$ в кристаллах ПИН GaAs [3, 5, 6]. Отмеченное основано на предположении, что распределение интенсивности “углеродной” полосы люминесценции $I_{1.49}$ (очевидно, величина $I_{1.49}$ зависит от концентрации атомов углерода $[C_{As}]$, и, следовательно, от концентрации вакансий мышьяка $[V_{As}]$) определяется лишь распреде-

лением вакансий мышьяка V_{As} , т.е. предполагается, что имеет место детальная корреляция изменений величин $I_{1.49}$ и $[C_{As}]$, с одной стороны, и величин $[C_{As}]$ и $[V_{As}]$, с другой (выполняется соотношение $I_{1.49} \sim [C_{As}] \sim [V_{As}]$) [3, 6].¹ Ниже мы на основе прямого сопоставления радиальных по координате x изменений $I_{1.49}$ и $[V_{As}]$ по пластине ПИН GaAs покажем, что определение распределения вакансий мышьяка $[V_{As}(x)]$ из данных для распределения интенсивности “углеродной” полосы люминесценции $I_{1.49}(x)$ не всегда корректно – на опыте не наблюдается детальной корреляции изменений с x величин $I_{1.49}$ и $[V_{As}]$. Последнее связано, во-первых, с определенной рекомбинационной неоднородностью кристаллов ПИН GaAs (времена жизни избыточных электронов τ_n и дырок τ_p (длина диффузии неосновных носителей тока l_d) существенно изменяются по радиусу пластин изучаемых кристаллов), и, во-вторых, с неоднородным выпадением вакансий мышьяка из пересыщенного ими твердого раствора во время охлаждения кристалла в процессе его роста.

¹ Соотношение $I_{1.49} \sim [C_{As}], [V_{As}]$ имеет место только тогда, когда атомы углерода и вакансии мышьяка играют относительно слабую роль в процессах рекомбинации избыточных носителей тока. Небольшое число из L генерируемых внешним воздействием электронно-дырочных пар рекомбинируют через них, в частности, $I_{1.49} \ll L$, т.е. время жизни неосновных носителей тока $\tau \neq f([C_{As}], [V_{As}])$. Иначе $I_{1.49} \approx L$, т.е. $I_{1.49} \neq f([C_{As}], [V_{As}])$, если в рекомбинации избыточных носителей тока доминируют атомы углерода ($\tau \sim 1/[C_{As}]$) и $I_{1.49} \sim \tau[C_{As}] \sim \tau[V_{As}] \neq f([V_{As}])$ либо $I_{1.49} \sim \tau^2[C_{As}] \sim \tau^2[V_{As}] \sim 1/[V_{As}]$, если в указанном процессе доминируют вакансии мышьяка ($\tau \sim 1/[V_{As}]$).

Соотношение между концентрациями вакансий мышьяка в твердом растворе $[V_{As}]$ и на фронте кристаллизации расплава $[V_{As}^*]$ (далее доля невыпавших вакансий мышьяка) $\varphi = [V_{As}]/[V_{As}^*] < 1$ существенно отличается по радиусу пластин изучаемых кристаллов, т.е. $\varphi = f(x)$.²

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Опыты проведены на кристаллах ПИН GaAs. Удельное сопротивление $\rho \approx 10^8$ Ом см при 300 К и $\rho \rightarrow \infty$ при 77 К. Величина ρ определялась термической ионизацией частично скомпенсированных дефектов E12, времена жизни избыточных носителей тока $\tau_n \approx \tau_p \approx \tau \approx 10^{-10}$ с $= f([C_{As}], [V_{As}], L)$ при 77 К. Кристаллы выращены методом Чохральского из расплава, содержащего избыток атомов галлия над атомами мышьяка. В них доминирующими собственными точечными дефектами являлись вакансии мышьяка [7 - 9]. Концентрация последних $[V_{As}] = 2 \times 10^{19}$ см⁻³ namного превышала концентрацию иных дефектов и примесей; в частности, $[V_{As}] \gg [C_{As}] = 10^{15}$ см⁻³.

На пластинах ПИН GaAs с толщиной $d \approx 2$ мм, вырезанных перпендикулярно оси роста кристаллов, проводилось детальное сопоставление радиальных распределений интенсивности "углеродной" полосы люминесценции $I_{1,49}$, интенсивности "собственного" излучения $I_{1,51}$ с положением максимума люминесценции $h\nu_m \approx 1.51$ эВ при 77 К и концентрации вакансий мышьяка $[V_{As}] = \varphi [V_{As}^*]$.

В качестве источника возбуждения рекомбинационного излучения использовался He-Ne-лазер. Энергия квантов $h\nu = 1.96$ эВ, коэффициент поглощения света $k = 4 \times 10^4$ см⁻¹ ($1/k = 0.25$ мкм $\approx l_d \ll d$), интенсивность возбуждения $L = 10^{20}$ квант/(см² с), размер освещаемой поверхности кристалла $\sim 100 \times 100$ мкм, скорость генерации пар электрон-дырка по глубине y кристалла $G(y) = kL \exp(-ky)$, распределение концентрации по оси y избыточных электронов $\delta n(y) \approx 0.5G(y)\tau_n$, а дырок $\delta p(y) \approx 0.5G(y)\tau_p$, т.е. $\delta n(y) \approx \delta p(y) \approx 0.5G(y)\tau$ и $\delta n \approx \delta p \approx 0$ при $y = d$, эффективная вдоль оси y глубина зондирования кристалла лазером $d^* \approx 1/k \approx 0.5$ мкм. Измерения $I_{1,49} \sim \int_0^d [\delta C_{As}^0(y)] \delta n(y) dy$ проведены с точностью $\pm 5\%$ при 77 К в области термического гашения излучения. Последнее связано с понижением $[\delta C_{As}^0]$ при возрастании температуры. Очевидно, что $[\delta C_{As}^0] \sim [C_{As}]\delta p$ и, следовательно, $I_{1,49} \sim$

$\sim [C_{As}] \int_0^d \delta n(y) \delta p(y) dy \sim [C_{As}] L^2 \tau_n \tau_p \approx [C_{As}] L^2 \tau^2$. При интегрировании выражения для $I_{1,49}(y)$ предполагается, что $[C_{As}] \neq f(y)$. На опыте $I_{1,49} \sim L^2$, т.е. $\tau \neq f(L)$, и $I_{1,49} \ll L$. Измерения $I_{1,51}$ с точностью $\pm 5\%$ проведены также при 77 К (очевидно, $I_{1,51} \sim \int_0^d \delta n(y) \delta p(y) dy \sim L^2 \tau_n \tau_p \sim L^2 \tau^2$). На опыте $I_{1,51} \sim L^2$, т.е. $\tau \neq f(L)$ и $I_{1,51} \ll L$.

Радиальное распределение вакансий мышьяка V_{As} определялось с точностью $\pm 5\%$ из измерений интенсивности квазизапрещенных отражений 200 рентгеновских лучей по разности концентраций атомов галлия N_{Ga} и мышьяка N_{As} в решетке арсенида галлия ($\delta = N_{Ga} - N_{As}$ [10, 11]), т.е. по отклонению состава GaAs от стехиометрического. На опыте $\delta > 0$, так что $\delta = [V_{As}]$ [7 - 9]. Все рентгенодифрактометрические измерения выполнялись на двухкристальном спектрометре по схеме $(n, -m)$, использовалось излучение $CuK_{\alpha 1}$, размер облучаемой поверхности кристалла порядка 100×100 мкм, эффективная вдоль оси y глубина поглощения рентгеновского излучения $d^{**} \approx 5$ мкм, колебания температуры во время измерений не превышали $\pm 0.2^\circ$ С.

Совпадение областей тестирования кристаллов при их облучении видимым и рентгеновским излучениями достигалось: а) вдоль радиуса кристалла x путем использования одного и того же держателя кристаллов с автоматическим перемещением с заданным шагом по их поверхности в двух взаимно перпендикулярных направлениях; б) вдоль оси кристалла y путем усреднения измеренных послойной по глубине $d^* \leq y \leq d^{**}$ зависимостей $I_{1,49}(x)$ и $I_{1,51}(x)$. Весьма высокая точность определения концентрации вакансий мышьяка $[V_{As}]$ достигалась за счет измерений с достаточно высокой точностью $\sim \pm 0.15\%$ интенсивности отраженного рентгеновского излучения [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные сравнительные данные о радиальном распределении интенсивности "углеродной" полосы люминесценции $I_{1,49}$ и вакансий мышьяка V_{As} по пластине ПИН GaAs приведены на рисунке. В нем обращает на себя внимание следующее. Хотя на опыте наблюдается качественное соответствие изменений величин $I_{1,49}$ и $[V_{As}]$ с радиальной координатой x , однако отсутствует детальная корреляция соответствующих изменений величин $I_{1,49}(x)$ и $[V_{As}(x)]$, т.е. имеется определенное отличие в их распределении.

Очевидно, что в исследуемом ПИН GaAs $I_{1,49} \sim [C_{As}]\tau^2 \sim [V_{As}^*]\tau^2 = \varphi^{-1}[V_{As}]\tau^2$.³ Поэтому отме-

² Атомы углерода более стабильны по сравнению с вакансиями мышьяка в решетке арсенида галлия [3, 4]. Поэтому мы пренебрегаем возможным выпадением атомов углерода из твердого раствора.

³ Несомненно, на фронте кристаллизации расплава распределение атомов углерода детально коррелирует с распределением вакансий мышьяка, т.е. $[C_{As}(x)] \sim [V_{As}^*(x)]$.

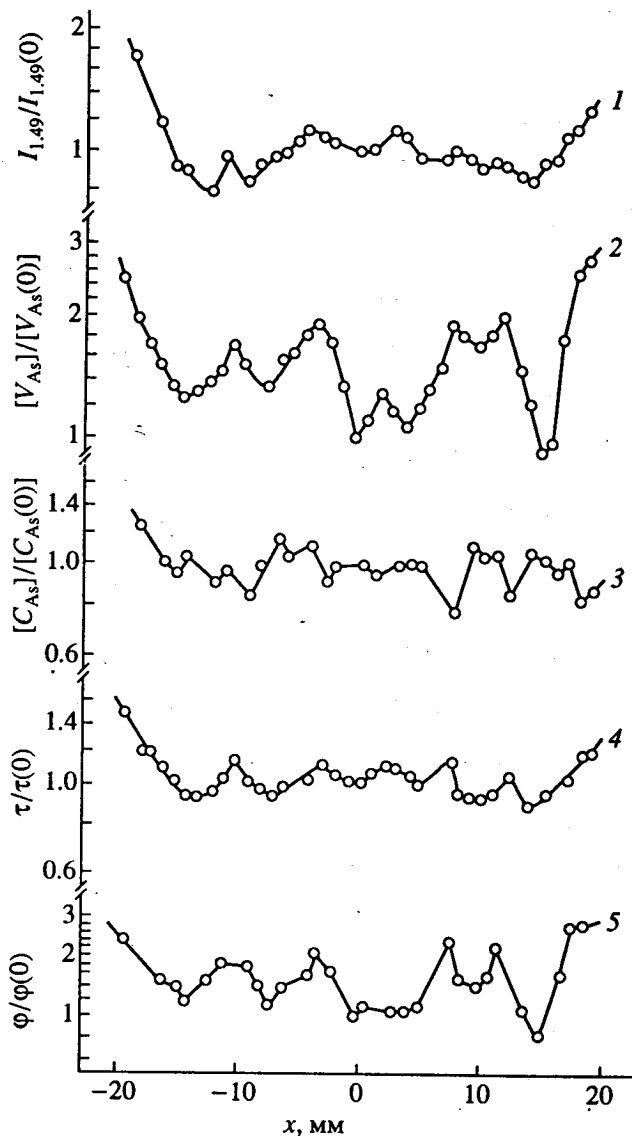
ченное отличие распределений величин $I_{1,49}(x)$ и $[V_{As}(x)]$ может быть обусловлено как рекомбинационной неоднородностью ПИН GaAs (изменение τ с x), так и неоднородным выпадением из пересыщенного твердого раствора вакансий мышьяка (появлением зависимости ϕ от x). Тогда из сопоставления радиальных изменений величин $I_{1,49}(x)$, $I_{1,51}(x)$ и $[V_{As}(x)]$ можно определить рекомбинационную неоднородность $\tau(x)$ ($\tau \sim (I_{1,51})^{0.5}$) и изменение с x доли невыпавших вакансий мышьяка $\phi(x)$ ($\phi \sim [V_{As}](I_{1,51}/I_{1,49})$). Соответствующие величины также показаны на рисунке. Как видно из рисунка, в ПИН GaAs наблюдается существенная неоднородность как величины $\tau(x)$, так и величины $\phi(x)$. Отмеченная особенность связана с неоднородным распределением центров рекомбинации избыточных носителей тока, по-видимому, точечных дефектов, и центров выпадения вакансий мышьяка, по-видимому, кластеров из точечных дефектов [3]. Следовательно, в ПИН GaAs отсутствие детальной корреляции в распределениях $I_{1,49}(x)$ и $[V_{As}(x)]$ связано как с их рекомбинационной неоднородностью, так и с неоднородным выпадением в них вакансий мышьяка из пересыщенного твердого раствора в процессе роста кристалла.

Рекомбинационная неоднородность кристаллов ПИН GaAs, т.е. зависимость τ от x , приводит также к тому, что на опыте не наблюдается детальной корреляции изменений $I_{1,49}(x)$ и $[C_{As}(x)]$ (рисунок).⁴ Следствием неоднородного выпадения вакансий мышьяка из твердого раствора (зависимости ϕ от x) является исчезновение детальной корреляции изменений $[C_{As}(x)]$ и $[V_{As}(x)]$ (рисунок).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В кристаллах ПИН GaAs не наблюдается детальной корреляции изменений интенсивности $I_{1,49}$ полосы люминесценции с $h\nu_m \approx 1.49$ эВ, обусловленной атомами углерода C_{As} , и концентрации вакансий мышьяка $[V_{As}]$. Отмеченное связано с определенной рекомбинационной неоднородностью кристаллов ПИН GaAs и искажением в распределении вакансий мышьяка V_{As} относительно атомов углерода C_{As} вследствие их неравномерного выпадения из пересыщенного твердого раствора. Поэтому нахождение в кристаллах GaAs распределения вакансий мышьяка $[V_{As}(x)]$ из данных по распределению интенсивности “углеродной” полосы люминесценции $I_{1,49}(x)$ не всегда является достаточно надежным. Достоверные сведения о зависимости $[V_{As}] = f(x)$ в арсениде галлия могут быть получены лишь при использовании иных методов, в частности, по анализу интенсивности квазизапрещенных рентгеновских отра-

⁴ Распределение атомов углерода C_{As} определялось из сравнения радиальных изменений интенсивности $I_{1,49}$ и $I_{1,51}$. $[C_{As}] \sim I_{1,49}/I_{1,51}$.



Радиальные распределения интенсивности “углеродной” полосы люминесценции $I_{1,49}$ (1), концентраций вакансий мышьяка $[V_{As}]$ (2), атомов углерода $[C_{As}]$ (3), времени жизни избыточных носителей тока τ (4) и доли невыпавших вакансий мышьяка ϕ (5) по пластине кристалла ПИН GaAs. Величины $I_{1,49}$, $[V_{As}]$, $[C_{As}]$, τ и ϕ нормированы относительно их значений в центре пластины (для $x = 0$).

жений [10, 11], или по изменениям плотности и периода решетки GaAs [9, 12]. Указанное необходимо учитывать при анализе причин, приводящих к неоднородности физических свойств кристаллов ПИН GaAs.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айнспрук Н., Уиссмен У. Арсенид галлия в микроэлектронике. М.: Мир, 1988. 548 с.
2. Лоренцо Д.В., Канделуола Д.Д. Полевые транзисторы на арсениде галлия. М.: Радио и связь, 1988. 490 с.

3. Глинчук К.Д., Гурошев В.И., Прохорович А.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. Киев, 1992. Вып. 24. С. 66.
4. Suemitsu M., Terada K., Nishijima M., Miyamoto N. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 5. P. 2594.
5. Глинчук К.Д., Гурошев В.И., Прохорович А.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. Киев, 1994. В. 28. С. 120.
6. Shinohara M., Nynga F., Watanable K., Imamura Y. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 1. P. 304.
7. Бублик В.Т., Морозов А.Н., Освенский В.Б., и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 6. С. 1230.
8. Hurle D.T. // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. № 8. P. 613.
9. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.
10. Matsuzaki T., Tomotake Y., Yajima F., Okano T. // Japan. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. № 2. P. 291.
11. Fujimoto I. // Mater. Sci. and Engng. 1992. V. 14. № 4. P. 426.
12. Марков А.В., Морозова А.Н. // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. № 1. С. 154.