

Трансформация спектров фотолюминесценции слоев GaAs, сильно легированных бериллием, после гидростатического сдвливания

© Т.С. Шамирзаев[¶], К.С. Журавлев, J. Bak-Misiuk*, A. Misiuk⁺, J.Z. Domagala*, J. Adamczewska*

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

* Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
02-668 Warsaw, Poland

⁺ Institute of Electron Technology,
02-668 Warsaw, Poland

(Получена 21 мая 2003 г. Принята к печати 18 июня 2003 г.)

Изучалось влияние отжига при высоких температурах и высоких гидростатических давлениях на фотолюминесценцию сильно легированных слоев GaAs:Be, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs. В спектрах слоев с концентрацией атомов бериллия более $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ после обработки обнаружено „синее“ смещение полосы краевой люминесценции и возрастание относительной интенсивности плеча, лежащего на высокоэнергетическом крыле полосы краевой фотолюминесценции. В этих же слоях наблюдалось концентрационное уменьшение параметра кристаллической решетки GaAs, отличное от закона Вегарда. Наблюдаемые эффекты объяснены образованием включений бериллия при высоких уровнях легирования GaAs. Из-за разности коэффициентов сжимаемости и термического расширения GaAs, с одной стороны, и включений бериллия, с другой стороны, обработка при высоких температурах и высоких давлениях приводит к образованию структурных дефектов и, как следствие, к возрастанию вероятности не прямых в *k*-пространстве излучательных переходов.

Сильно легированный GaAs *p*-типа проводимости широко используется для изготовления омических контактов и активных слоев в приборных структурах, таких как туннельные диоды и биполярные транзисторы. Одним из существенных параметров сильно легированных слоев является время жизни неосновных носителей заряда, определяемое рекомбинацией через уровни дефектов и оже-рекомбинацией. При получении сильно легированных слоев GaAs *p*-типа проводимости методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) широко используют такие примеси, как углерод и бериллий. Недавно было показано, что рекомбинация неравновесных электронов в слоях GaAs, сильно легированных углеродом, определяется в основном оже-процессами, поскольку углерод полностью встраивается в GaAs как мелкий акцептор замещения и не образует дефектов с глубокими уровнями [1].

В данной работе изучалось влияние обработки при высоких температурах и высоких давлениях на люминесцентные свойства сильно легированных слоев GaAs:Be, полученных методом МЛЭ. Было обнаружено образование в слоях GaAs:Be структурных дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации.

Исследуемые слои GaAs:Be толщиной 1.5 мкм были выращены методом МЛЭ на полуизолирующей подложке GaAs ориентации (100). Слои отделялись от подложки буферным слоем GaAs толщиной 10 нм, в середине которого было выращено 20 периодов сверхрешетки (AlAs)₅(GaAs)₅. Сверху слои GaAs:Be закрывались слоем намеренно нелегированного GaAs толщиной 10 нм.

Отжиг слоев проводился в течение 1 ч при температуре 870 К, равной температуре роста слоев, в режимах:

- 1) при атмосферном давлении,
- 2) при высоком гидростатическом давлении (12 кбар) [2].

Измерения стационарной фотолюминесценции (ФЛ) проводились при температуре 77 К на установке, описанной в работе [3]. Стационарная ФЛ возбуждалась Ag⁺-лазером с длиной волны излучения, равной 488 нм. Для определения релаксированной постоянной кристаллической решетки в исходных и подвергнутых гидростатическому сжатию слоях GaAs:Be применялся метод Фьюстера [4] с использованием высококорреляционного рентгеновского дифрактометра. При этом анализировался набор высокоугловых (006, 335 и 117) брэгговских отражений. Параметры релаксированной кристаллической решетки материала рассчитывались, используя следующее выражение:

$$a = \frac{a_{\perp} + 2Ca_{\parallel}}{1 + 2C}. \quad (1)$$

Здесь a_{\perp} — параметр решетки, перпендикулярный границе слой/подложка, a_{\parallel} — параметр решетки, параллельный этой границе, и

$$C = \frac{1 - \nu}{1 + \nu},$$

где ν — отношение Пуассона, величина которого для GaAs равна 0.311.

Концентрации атомов бериллия C_{Be} и дырок N_p определялись методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и Ван-дер-Пау соответственно. Данные ВИМС и холловских измерений для исследованных образцов приведены в табл. 1. Бериллий

[¶] E-mail: timur@thermo.isp.nsc.ru
Tel: 8-3832-304475
Fax: 8-3832-332771

Таблица 1. Концентрации дырок (N_p) и атомов бериллия (C_{Be}) в слоях GaAs:Be

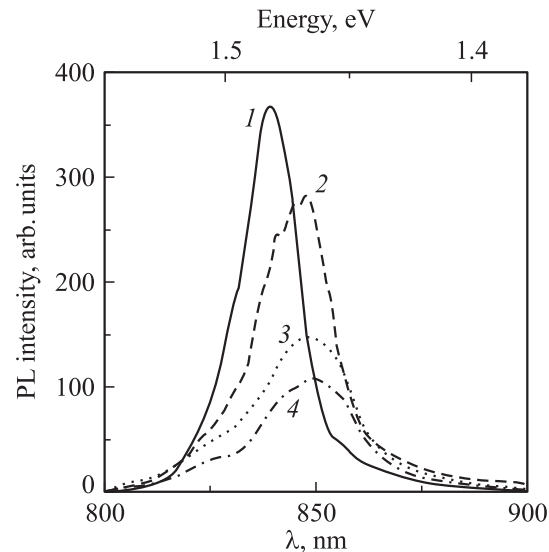
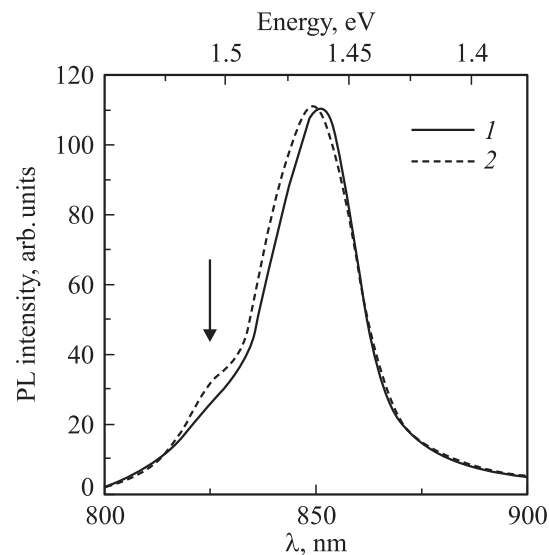
Образец	$N_p \pm 10\%, 10^{19} \text{ см}^{-3}$		$N_p \pm 10\%, 10^{19} \text{ см}^{-3}$		$C_{Be}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$
	До отжига под давлением		После отжига под давлением		
	300 K	77 K	300 K	77 K	
A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B	2.6	2.7	2.5	2.0	5
C	8	7	5.0	2.4	18
D	9.2	5.8	4.2	1.8	21.5

встраивается преимущественно в галлиевую подрешетку и является мелким акцептором (энергия связи дырки на акцепторе равна 28 мэВ). Уменьшение концентрации дырок при уменьшении температуры измерений от 300 до 77 К для образцов С и D, вероятно, связано с присутствием глубоких акцепторов, ионизируемых при комнатной температуре. Подобный эффект наблюдался нами ранее для намеренно нелегированных слоев GaAs [5], поэтому было предположено, что холловская концентрация дырок при 77 К равна концентрации бериллия в галлиевой подрешетке Be_{Ga} . Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что полная концентрация атомов бериллия в слоях, определенная методом ВИМС, превышает концентрацию Be_{Ga} , полученную из холловских данных. Эти дополнительные атомы могут занимать межузельные положения или собираться в виде бериллиевых включений. Необходимо отметить, что концентрация Be_{Ga} в образце D меньше, чем в образце C, однако концентрация бериллия, определенная методом ВИМС, оказалась больше. Это может означать, что концентрация бериллиевых включений и (или) межузельных атомов не прямо пропорционально зависит от концентрации атомов бериллия.

Спектры низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) слоев GaAs:Be с различным уровнем легирования приведены на рис. 1. Полоса краевой люминесценции, связанная с межзонными переходами, происходящими с сохранением квазиимпульсов неравновесных носителей заряда, доминирует в спектрах всех исходных слоев, измеренных при 77 К. Эта полоса сдвигается в длинноволновую сторону с ростом концентрации дырок пропорционально $p^{1/5}$ вследствие сужения запрещенной зоны, индуцированного примесью [6]. Кроме того, в образцах с высоким уровнем легирования на коротковолновом крыле этой полосы ФЛ наблюдается плечо, которое связывается с излучательными переходами электронов, локализованных вблизи дна зоны проводимости с дырками, имеющими энергию, соответствующую энергии Ферми в валентной зоне [7]. Эти непрямые в k -пространстве переходы происходят за счет рассеяния квазиимпульса на потенциале примесей и дефектов. Необходимо отметить высокую однородность по площади оптических свойств образцов. Так, для каждой исследованной плен-

ки GaAs:Be спектры ФЛ, измеренные в 5 различных точках по площади образца, практически совпадают.

Отжиг слоев при высоком гидростатическом давлении не приводил к изменению спектров ФЛ слоев с концентрацией дырок $p \leq 2.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в то время как в спектрах более легированных слоев, как это видно на рис. 2, наблюдалось увеличение интенсивности коротковолнового плеча, обозначенного на рисунке стрелкой, и „синий“ сдвиг краевой полосы ФЛ. „Синий“ сдвиг максимума краевой полосы ФЛ обусловлен, по-видимому,

**Рис. 1.** Спектры низкотемпературной ($T = 77 \text{ K}$) фотолюминесценции слоев GaAs:Be с различной концентрацией атомов бериллия, определенной методом ВИМС. $C_{Be}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$: 1 — 0.5, 2 — 5, 3 — 18, 4 — 21.5.**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции сильно легированных слоев GaAs:Be: 1 — исходный, 2 — после обработки при температуре 870 К и давлении 12 кбар. Стрелка указывает на положение плеча, обусловленного излучательными непрямыми в k -пространстве переходами.

уменьшением концентрационного сужения эффективной ширины запрещенной зоны, о чем свидетельствует уменьшение концентрации дырок после отжига образцов под давлением (см. табл. 1).

Усиление ФЛ, обусловленной непрямыми в k -пространстве переходами, свидетельствует о формировании высокой, сравнимой с концентрацией атомов бериллия, концентрации дефектов кристаллической решетки. Этот вывод подтверждается также:

1) шестикратным уменьшением интенсивности ФЛ после отжига и гидростатического сжатия,

2) данными холловских измерений (см. табл. 1), показывающими примерно двукратное уменьшение концентрации дырок после отжига образцов при высоком давлении, что свидетельствует об образовании компенсирующих дефектов,

3) данными исследований кристаллической структуры слоев GaAs:Be, проведенных методом дифракции рентгеновских лучей.

Для всех исследованных слоев параллельная поверхности подложки постоянная решетка a_{\parallel} равна постоянной решетки GaAs $a_{\text{GaAs}} = 5.65332 \text{ \AA}$. Однако для всех исследованных сильно легированных бериллием слоев GaAs были обнаружены уменьшение постоянной решетки a_{\perp} , измеренной перпендикулярно границе слой/подложка, и релаксация параметров решетки [8]. Известны две причины, вызывающие изменение параметров кристаллической решетки материала при легировании электрически активными атомами примеси: 1) влияние размеров атомов примеси и 2) влияние свободных носителей заряда. Относительные изменения параметров решетки для полупроводников p -типа проводимости, имеющих зонную структуру типа цинковой обманки, обусловленные перечисленными выше двумя факторами, описываются следующим выражением [9–11]:

$$\Delta a/a = \beta_s N_a + \beta_p N_p, \quad (2)$$

где N_a — концентрация атомов бериллия в галлиевой подрешетке (равная концентрации дырок в образцах при 77 К, см. табл. 1), N_p — концентрация дырок в валентной зоне (при 300 К), β_s и β_p — параметры, описывающие размерный эффект (соответствующий правилу Вегарда) и эффект присутствия дырок:

$$\beta_s = \frac{4(R_d - R_s)}{\sqrt{3}a N_0} = 2.03 \cdot 10^{-24}, \quad (3)$$

$$\beta_p = \frac{D}{3B} = 0.4978 \cdot 10^{-24}. \quad (4)$$

Здесь $N_0 = 2.21 \cdot 10^{-22} \text{ см}^{-3}$ — плотность атомов галлия в нелегированном GaAs; R_d и R_s — ковалентные радиусы бериллия (1.11 Å) и галлия (1.22 Å) соответственно; B — объемный модуль GaAs, равный $7.5 \cdot 10^6 \text{ Н/см}^2$, D — деформационный потенциал для вершины валентной зоны, равный 0.7 эВ.

Таблица 2. Изменение параметров решетки в слоях GaAs:Be ($\Delta a'$ показывает изменение величины Δa)

Образец	$\Delta a \pm 0.5 \cdot 10^{-4}, \text{ \AA}$		$\Delta a' \pm 0.5 \cdot 10^{-4}, \text{ \AA}$
	Исходные слои GaAs:Be	После отжига под давлением	
	эксперимент	расчет	
A	–1	–0.5	< 0.5
B	–3.7	–3.8	1
C	–8.6	–10.1	1.5
D	–6	–9.2	2

Изменения релаксированных параметров решетки слоев GaAs:Be приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что экспериментально обнаруженное уменьшение релаксированных параметров решетки для образцов В–D меньше значений, рассчитанных по формуле (2). Этот эффект, вероятно, связан с включениями бериллия, образующимися при росте слоев. Если такие включения, содержащие бериллий, создаются при росте слоев, то отжиг при высоком гидростатическом давлении должен повлиять на структуру дефектов в GaAs:Be и привести к дополнительному изменению параметров кристаллической решетки. Такое изменение — увеличение параметров решетки после отжига $\Delta a'$ — действительно наблюдалось экспериментально, как видно из табл. 2. Это изменение связано с введением дополнительных дефектов решетки при отжиге из-за различия коэффициентов сжимаемости и термического расширения исходного материала и включений, содержащих бериллий. Известно, что напряжения между преципитатами и матрицей, возникающие при отжиге, проводимом под высоким гидростатическим давлением, могут достигать критического значения для введения дислокационных петель и других дефектов [12].

Для проверки предположения о влиянии гидростатического давления на образование дефектов был проведен контрольный отжиг исходных образцов при той же температуре и атмосферном давлении. Мы не обнаружили каких-либо изменений в форме и интенсивности спектров ФЛ после отжига, а изменения холловской концентрации дырок лежали в пределах точности измерения ($\pm 10\%$).

Таким образом, связанные с бериллием структурные дефекты были обнаружены в сильно легированных слоях GaAs:Be (концентрация атомов бериллия меньше $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), подвергнутых отжигу при высоком гидростатическом давлении. Эти дефекты действуют как центры безызлучательной рекомбинации и увеличивают вероятность излучательных переходов, происходящих без сохранения квазиимпульса и связанных с электронами вблизи края зоны проводимости и с дырками на уровне Ферми в валентной зоне.

Список литературы

- [1] R.K. Ahrenkiel, R. Ellingson, W. Metzger, D.I. Lubyshev, W.K. Lui. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1879 (2001).
- [2] A. Misiuk. *Mater. Phys. Mech.*, **1**, 119 (2002).
- [3] К.С. Журавлев, В.А. Колосанов, М. Холланд, И.И. Мароховка. *ФТП*, **31**, 1436 (1997).
- [4] P.F. Fewster, N.L. Andrew. *J. Appl. Cryst.*, **28**, 451 (1995).
- [5] К.С. Журавлев, А.В. Калагин, Н.Т. Мошегов, А.И. Торопов, Т.С. Шамирзаев, О.А. Шегай. *ФТП*, **30**, 1704 (1996).
- [6] S. Kim, M.-S. Kim, K.S. Eom, S.-K. Min. *J. Appl. Phys.*, **73**, 4703 (1993).
- [7] D. Olego, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **22**, 886 (1980).
- [8] J. Bak-Misiuk, A. Misiuk, K.S. Zhuravlev, J.Z. Domagala, J. Adamczewska, V.V. Preobrazhenskii. *Physica B*, **308–310**, 820 (2001).
- [9] T. Figielski. *Phys. St. Sol.*, **1**, 306 (1961).
- [10] Wei Li, M. Pessa. *Phys. Rev. B*, **57**, 14627 (1997).
- [11] M. Leszczynski, J. Bak-Misiuk, J. Domagala, J. Muszalski, M. Kaniewska, J. Marczewski. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 5399 (1995).
- [12] J. Jung. *Phil. Mag.*, **A30**, 257 (1984).

Редактор Т.А. Полянская

Stress-induced transformation in photoluminescence spectra of homoepitaxial beryllium-doped GaAs thin layers

T.S. Shamirzaev, K.S. Zhuravlev, J. Bak-Misiuk, A. Misiuk⁺, J.Z. Domagala*, J. Adamczewska**

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

* Institute of Physics,
Polish Academy of Sciences,
02-668 Warsaw, Poland

⁺ Institute of Electron Technology,
02-668 Warsaw, Poland

Abstract The effect of high temperature–high hydrostatic pressure treatment (HT–HP) on photoluminescence of heavily doped GaAs:Be layers grown by MBE on the GaAs substrate was investigated. A blue shift of the near-band-gap luminescence line and a rise of an additional high energy shoulder are observed after HT–HP treatment in the spectra of the layers with Be atoms concentration more than $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. These layers also demonstrated a concentration related decrease of the lattice parameter (as studied by X-ray methods) not fulfilling the Vegard law. These effects can be explained by creation of Be inclusions in GaAs. Due to different compressibility and thermal expansion of the Be inclusions and the layer material, the HT–HP treatment results in the creation of some structural defects, which lead to an increased probability of non-*k*-conserving transitions.