

*В. ВАБСОН, Ю. ГРИГОРЬЕВ, И. РАММО*

## О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

*(Представил К. К. Ребане)*

### Введение

Арсенид галлия представляет большой интерес для современной микроэлектроники в основном в связи с быстродействием приборов, которые созданы на основе этого материала, и с возможностью использования полуизолирующего GaAs в качестве подложки.

Однако в технологическом плане полуизолирующий GaAs имеет серьезный недостаток: он недостаточно термостабилен [1-3]. Это выражается, во-первых, в том, что при прогреве в часто применяемых защитных средах (вакуум, водород и др.) происходит превращение приповерхностного слоя полуизолирующего материала в слой *n*- или *p*-типа проводимости (см., напр., [4]). Во-вторых, наблюдается разложение поверхности с одновременным появлением дефектов типа ямок травления [5, 6]. В-третьих, отмечается перераспределение примеси около поверхности [3, 7-10]. В-четвертых, в результате нагрева происходят увеличение интенсивности и появление новых полос излучения в спектрах люминесценции [3-7, 11-15]. Названные изменения свойств полуизолирующего GaAs проявляются с различной интенсивностью в зависимости от условий нагрева, способа изготовления, а также особенностей самого слитка.

Указанные выше изменения физических свойств поверхности полуизолирующего материала значительно ограничивают применение пространственных методов наращивания эпитаксиальных пленок, а также технологии, связанной с ионной имплантацией [9].

Относительно причин, вызывающих изменение физических свойств поверхности полуизолирующего GaAs при термообработке имеется несколько предположений.

Согласно [7, 9], основной причиной изменения проводимости и спектра люминесценции является миграция марганца из глубины кристалла в ее поверхностный слой. Марганец, находящийся в узле галлия ( $Mn_{Ga}$ ), образует акцептор, который обуславливает возникновение проводимости *p*-типа и характерную полосу (при 1,41 эВ) свечения.

Согласно [16], изменения свойств поверхности полуизолирующего GaAs при прогреве происходят вследствие диффузии к поверхности и исчезновения центров EL2, компенсирующих первоначально остаточную акцепторную примесь.

По третьей гипотезе за изменение свойств поверхностного слоя ответственны вакансии As и Ga, возникающие в процессе термообработки и заполняющиеся кремнием или углеродом [3, 4].

Уточнение свойств полуизолирующего GaAs и механизма его термоконверсии имеет важное теоретическое и прикладное значение. В оте-



чественной литературе эти вопросы затронуты лишь в нескольких статьях (см., напр., [17]), а люминесцентные исследования материала такого типа нам вообще неизвестны.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния отжига на фотолюминесценцию (ФЛ) и проводимость поверхностного слоя нелегированного, легированного Cr и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полуизолирующего GaAs.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Термообработка исследуемых образцов GaAs проводилась в течение двух часов при температуре 800 °С в потоке очищенного палладиевым фильтром водорода. Условия прокалики были близкими к условиям проведения процесса жидкостной эпитаксии.

До термообработки с образцов был стравлен слой толщиной 10 мкм. Послойное стравливание было проведено этим же травителем (серная кислота, перекись водорода и вода в отношениях 4 : 1 : 1).

Спектры ФЛ измерялись при температуре 4,2 К. ФЛ возбуждалась гелийнеоновым лазером ( $\lambda_{\text{возб}} = 632,8$  нм) мощностью 5 мВт. Спектральным прибором служил монохроматор ТНР-1500, приемником света — охлаждаемый до —60 °С фотоумножитель ФЭУ-83.

Толщина образующего при термообработке проводящего слоя определялась послойным стравливанием. Концентрация носителей тока определялась измерением эффекта Холла. Применялся метод постоянных тока и магнитного поля.

В спектрах ФЛ исходных кристаллов (кривые 1 на рис. 1; около отдельных участков кривых приведены множители, на которые умножены интенсивности в соответствующих участках спектра) доминирует полоса излучения около 1,514 эВ, приписываемая экситону, связанному с мелкими донорами, и полоса излучения около 1,493 эВ, с фонными повторениями около 1,457 и 1,421 эВ, обусловленные примесью углерода [18, 19]. В более длинноволновой области наблюдается слабое свечение, в которой мы смогли идентифицировать лишь полосу излучения марганца около 1,41 эВ в спектре ФЛ кристалла GaAs—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

После термообработки интенсивность люминесценции во всей исследуемой спектральной области значительно повысилась (кривые 2 на рис. 1). При этом особенно высокой стала интенсивность описанных выше полос у нелегированного GaAs. Интенсивность полосы углерода этого кристалла превышает почти на порядок интенсивность аналогичных полос других кристаллов.

В длинноволновой области всех исследуемых кристаллов после термообработки наблюдается полоса излучения марганца около 1,408 эВ с фонными повторениями около 1,372 и 1,336 эВ [7, 11, 15]. Оказывается, что эта полоса излучения может быть возбуждена только в проводящем приповерхностном слое. После стравливания проводящего слоя (толщиной 5 мкм для GaAs—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 7 мкм для нелегированного GaAs и GaAs—Cr) интенсивность ее уменьшается более чем в 10<sup>3</sup> раз (кривые 3 на рис. 1). Следы полосы излучения марганца можно наблюдать лишь у GaAs—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и нелегированного GaAs. Уменьшается также интенсивность более коротковолновых полос, хотя и не до первоначального уровня. Однако в этих спектрах появляется слабая полоса излучения при 1,358 эВ с фонным повторением при 1,322 эВ, которую можно приписать примеси меди [20]. Эта полоса весьма слабая и поэтому она может существовать вместе с полосой излучения марганца в спектре фотолюминесценции поверхностного слоя термообработанного кристалла и остаться не замеченной. Стравливание еще более толстого слоя кристалла (порядка 100 мкм) мало изменяет спектры свечения (кривые 4



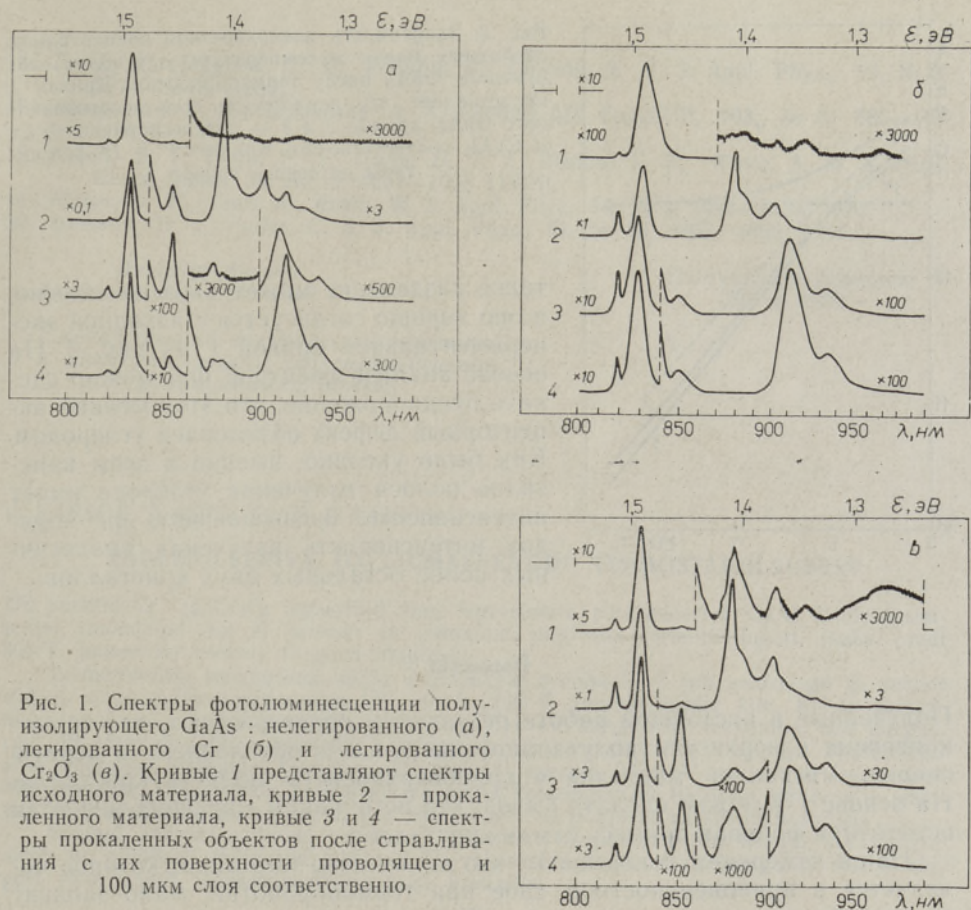


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции полуизолирующего GaAs: нелегированного (а), легированного Cr (б) и легированного Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в). Кривые 1 представляют спектры исходного материала, кривые 2 — прокаленного материала, кривые 3 и 4 — спектры прокаленных объектов после стравливания с их поверхности проводящего и 100 мкм слоя соответственно.

на рис. 1). Отметим еще, что в спектрах GaAs—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и нелегированного GaAs в области полосы свечения меди была обнаружена пока нами не идентифицированная полоса около 1,353 эВ.

Электрические свойства образующейся при термообработке проводящей пленки были определены с помощью эффекта Холла при различных температурах. Установлено, что во всех трех объектах образуется пленка *p*-типа проводимости. Зависимости поверхностной концентрации дырок от температуры для GaAs—Cr и GaAs—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> почти совпадают (кривые 2 и 3 на рис. 2). Энергия термической активации освобождения дырок, определяемая по этим кривым, равна примерно 93 мэВ. Отметим, что эти данные весьма хорошо совпадают с результатами, приведенными в [7] для объемного кристалла, содержащего Mn, и для термоконверсионной пленки. Вместе с данными по ФЛ, показывающими значительное увеличение концентрации марганца в приповерхностном слое, это позволяет сделать вывод, что появление термоконверсионного слоя в исследуемых нами кристаллах вызвано миграцией марганца в приповерхностный слой [7]. Температурная зависимость поверхностной концентрации дырок для нелегированного GaAs имеет участок насыщения (кривая 1 на рис. 2), показывающий, что в кристалле имеются в значительном количестве более мелкие акцепторные дефекты. Предполагая, что эти дефекты полностью ионизированы в исследуемом интервале температур и что в кристалле играют заметную роль также дефекты, обусловленные марганцем (см. спектры свечения на рис. 1), можно вычислить долю свободных дырок, обусловленных обоими дефектами отдельно (кривые 1' и 1'' на рис. 2). Из рис. 2 видно, что



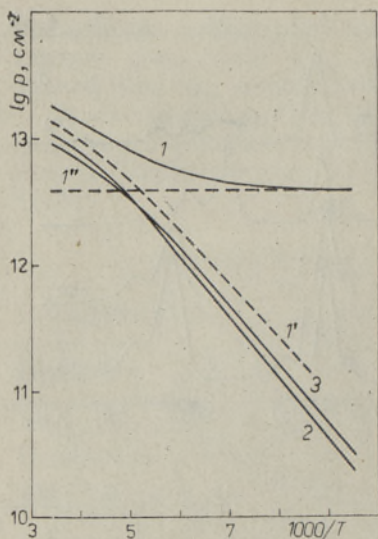


Рис. 2. Зависимость поверхностной концентрации свободных дырок от температуры для полуизолирующего GaAs после термообработки. Кривая 1 представляет эту зависимость для нелегированного GaAs, кривые 2 и 3 — для легированного  $\text{Cr}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  соответственно. Кривые 1' и 1'' рассчитаны на основе кривой 1.

такое разделение может быть выполнено, и оно хорошо согласуется с исходной экспериментальной кривой 1 на рис. 2. На основе анализа спектров ФЛ можно сделать предположение, что этот мелкий акцепторный дефект обусловлен углеродом. Как было указано, именно в этом кристалле полоса излучения углерода имеет интенсивность, превышающую на порядок интенсивность излучения аналогичных полос остальных двух кристаллов.

### Выводы

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают, что термоконверсия поверхности полуизолирующего GaAs обусловлена в первую очередь миграцией марганца в приповерхностную область кристалла. На основе [7] можно сделать вывод, что источником марганца является остаточная фоновая примесь самих кристаллов.

Наши измерения показывают, что количество марганца, которое появляется в приповерхностном слое при термообработке, мало зависит от способа получения кристаллов GaAs. В связи с этим естественно предположить, что концентрация центров Mn определяется в основном не концентрацией фоновой примеси, а концентрацией образующихся при термообработке вакансий Ga.

В заключение авторы выражают благодарность Э. Карм, Х. Куус и Ю. Халлер за помощь в проведении экспериментов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Edmond, J. T. J. Appl. Phys., 31, No 8, 1428—1430 (1960).
2. Wysocki, J. J. Appl. Phys., 31, No 9, 1686 (1960).
3. Yin, S. Y., Wittry, D. B. J. Appl. Phys., 54, No 1, 360—365 (1983).
4. Lum, W. Y., Wieder, H. H. Appl. Phys. Lett., 31, No 3, 213—215 (1977).
5. Kasahara, J., Arai, M., Watanabe, N. J. Appl. Phys., 50, No 1, 541—543 (1979).
6. Ohsawa, J., Ikeda, K., Takahashi, K., Susuki, W. Jap. J. Appl. Phys., 21, No 1, L49—L51 (1982).
7. Klein, P. B., Nordquist, P. E. R., Siebenmann, P. G. J. Appl. Phys., 51, № 9, 4861—4869 (1980).
8. Kasahara, J., Watanabe, N. Jap. J. Appl. Phys., 19, L151—L154 (1980).
9. Kanber, H., Feng, M. Appl. Phys. Lett., 40, No 11, 960—962 (1982).
10. Clegg, J. B., Scott, G. B. J. Appl. Phys., 52, No 2, 1110—1112 (1981).
11. Yu, P. W., Park, Y. S. J. Appl. Phys., 50, No 2, 1097—1103 (1979).
12. Lum, W. Y., Wieder, H. H., Koschel, W. H., Bishop, S. G., Me Combe, B. D. Appl. Phys. Lett., 30, No 1, 1—3 (1977).
13. Lum, W. Y., Wieder, H. H. Appl. Phys. Lett., 31, No 3, 213—215 (1977).
14. Lum, W. Y., Wieder, H. H. J. Appl. Phys., 49, No 12, 6187—6188 (1978).
15. Xin, S. H., Wood, C. E. C., DeSimone, D., Palmateer, S., Eastman, L. F. Electron. Lett., 18, № 1, 3—5 (1982).



16. Ta, L. B., Hobgood, H. M., Rohatgi, A., Thomas, R. N. J. Appl. Phys., 53, № 8, 5771—5775 (1982).
17. Камушадзе Т. Д., Шленский А. А. Сообщ. АН ГрузССР, 103, № 3, 585—587 (1981).
18. Ashen, D. J., Dean, P. J., Hurle, D. T. J., Mullin, J. B., White, A. M. J. Phys. Chem. Solids, 36, № 10, 1041—1053 (1975).
19. Kisker, D. W., Tews, H., Rehm, W. J. Appl. Phys., 54, № 3, 1332—1336, 1983.
20. Queisser, H. J., Fuller, C. S. J. Appl. Phys., 37, № 13, 4895—4899, 1966.

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
15/VII 1983

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт редкометаллической  
промышленности, Москва

V. VABSON, J. GRIGORJEV, I. RAMMO

### POOLISOLEERIVA GALLIUMARSENIIDI TERMOSTABIILSUSEST

On uuritud Cr ja Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> legeeritud ning legeerimata poolisoleeriva GaAl fotoluminesentsi (mõõdetud 4,2 K juures) ja pinnakihi juhtivuse termotöötlustest (kaks tundi 800 °C juures H<sub>2</sub> voolus) tingitud muutusi.

Termotöötluste tulemusena tekkis kristallidele p-tüüpi 5—7 μm paksusega ja vabade aukude pinnakontsentratsiooniga 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> (290 K juures) juhtiv kile. Kõige olulisemaks muutuseks luminesentsispektrites oli 1,41 eV kiirgusriba tekkimine. See kiirgusriba oli jälgitav juhtiva pinnakihi ulatuses ja on seostatav Mn lisandiga. Halli efekti abil määratud akseptori termilise aktivatsiooni energia 93 meV on samuti iseloomulik Mn lisandile. Legeerimata poolisoleeriva GaAs kuumutamisel tekkinud juhtiv kile sisaldas ka madalamaid akseptoreid, mis tõenäoliselt on põhjustatud süsiniklisandist.

Saadud andmed viitavad sellele, et pinnakihti kogunenud Mn lisandi kontsentratsioon on põhiliselt määratud tekkinud Ga-vakantside kontsentratsiooniga ja sõltub nõrgalt Mn lisandi jääkkontsentratsioonist kristallis.

V. VABSON, J. GRIGORJEV, I. RAMMO

### ABOUT THERMAL STABILITY OF GaAs

The conversion of semi-insulating GaAs-Cr, GaAs-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and undoped GaAs to p-type as a result of heat treatment (two hours at 800 °C in H<sub>2</sub> environment) was studied by photoluminescence (at 4.2 K) and transport measurements.

The heating resulted in the formation of a low-resistivity p-type surface layer with free carrier concentration of about 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> at 290 K and with thickness of 5—7 μm. The main change in photoluminescence spectrum was the appearance of the 1.41 eV band. This emission band is associated with the thermal converted surface and assigned to recombination at Mn acceptor. The temperature scanned Hall measurements gave an activation energy of 93 meV, which is characteristic for Mn in GaAs. The surface layer of undoped GaAs contained besides Mn more shallow acceptors in a considerable concentration, which probably are connected with carbon.

The results of our study indicate that the surface concentration of Mn impurity is determined probably by the concentration of Ga vacancies and depends weakly on the background concentration of Mn in an unheated material.