

©1995 г.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ GaSb, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Н.А.Берт, А.Е.Куницын, А.Г.Мильвидская,
М.Г.Мильвидский,* В.В.Чалдышев*

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

*Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности (Гиредмет),
109017, Москва, Россия

(Получена 14 декабря 1994 г. Принята к печати 16 декабря 1994 г.)

Исследованы электрические и люминесцентные свойства и структурное совершенство монокристаллов GaSb, выращенных методом Чохральского из расплавов, сильно обогащенных одним из компонентов. Показано, что избыток галлия в расплаве может приводить к формированию в кристалле включений, размером порядка 100 нм с плотностью 10^9 см^{-3} . При этом матрица GaSb остается кристаллически совершенной, а по своим электрическим и люминесцентным свойствам практически не отличается от материала, выращенного в стехиометрических условиях.

В последние годы возник и быстро развивается новый подход к формированию свойств полупроводниковых материалов, основанный на создании в совершенной полупроводниковой кристаллической матрице наноразмерных включений другой (металлической или полуметаллической) фазы. Этот подход был впервые реализован на примере арсенида галлия, выращиваемого методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низкой температуре [1]. В таких условиях в растущий кристалл захватывается в высокой концентрации избыточный мышьяк. При последующем отжиге избыточный мышьяк формирует кластеры нанометрового размера, а материал приобретает ряд уникальных свойств, в частности высокое удельное сопротивление и рекордно низкое время жизни носителей заряда [1-3].

В связи с этим представляет интерес исследование возможности формирования кластеров в объемных монокристаллах соединений III-V, выращиваемых методом Чохральского из расплавов, сильно

обогащенных одним из компонентов. В данной работе проведены эксперименты по выращиванию методом Чохральского монокристаллов GaSb из расплавов, обогащенных как галлием, так и сурьмой. Проведены исследования структуры, электрофизических и люминесцентных свойств такого материала.

Монокристаллы GaSb были получены методом Чохральского в атмосфере протока водорода в условиях проведения процесса синтеза и выращивания в одном технологическом цикле на затравку, ориентированную в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$. Содержание сурьмы в расплаве изменялось в пределах от 48 до 53 ат%.

Характерной особенностью процесса получения монокристаллов GaSb из нестехиометрических расплавов является повышенная склонность к двойникованию.

Известно, что при выращивании монокристаллических соединений $A^{III}B^V$ из нестехиометрических расплавов, избыточный компонент ведет себя как примесь с коэффициентом распределения $\sim 10^{-3}$. В этих условиях в процессе кристаллизации состав расплава существенно обогащается избыточным компонентом, что значительно осложняет рост монокристалла. В нашем случае как при избытке Ga, так и при избытке Sb наблюдалась повышенная склонность к двойникованию, а в дальнейшем и срыв монокристаллического роста из-за нарушения стабильности гладкого фронта кристаллизации в условиях концентрационного переохлаждения расплава.

Для повышения стабильности роста монокристаллов скорость выращивания была снижена до 0.2–0.5 мм/час. Выращивание производилось в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$ на затравках, плотность дислокаций в которых не превышала $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Плотность дислокаций во всех кристаллах составляла около $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Образцы GaSb, выращенные из нестехиометрических расплавов, исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии в электронном микроскопе Philips EM 420 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Подготовка образцов для электронно-микроскопических исследований осуществлялась путем механической выборки сферической лунки с последующим химическим травлением в полирующем травителе (состав: 18 ч. 20% водного раствора винной кислоты, 0.5 ч. HF, 7 ч. H_2O_2) до образования перфорации.

Исследования электрических свойств проводились при 300 и 77 К методом Ван-дер-Пау.

Исследования фотолюминесценции проводились при 4.2 К в спектральном диапазоне 1.5–1.8 мкм. Возбуждение осуществлялось гелий-неоновым лазером (длина волны 1.13 мкм) и аргоновым ионным лазером (длина волны 0.488 мкм). Излучение регистрировалось германиевым фотодетектором.

В образцах, выращенных из расплава с избыточным содержанием галлия, наблюдались включения округлой формы размером порядка 100 нм (рис. 1). Образование таких включений может быть обусловлено как захватом микрокапель галлия фронтом кристаллизации, так и распадом пересыщенного по галлию твердого раствора в процессе охлаждения выращенного кристалла. Из рис. 1 видно, что включения не вызывают образования дополнительных дефектов структуры в ма-

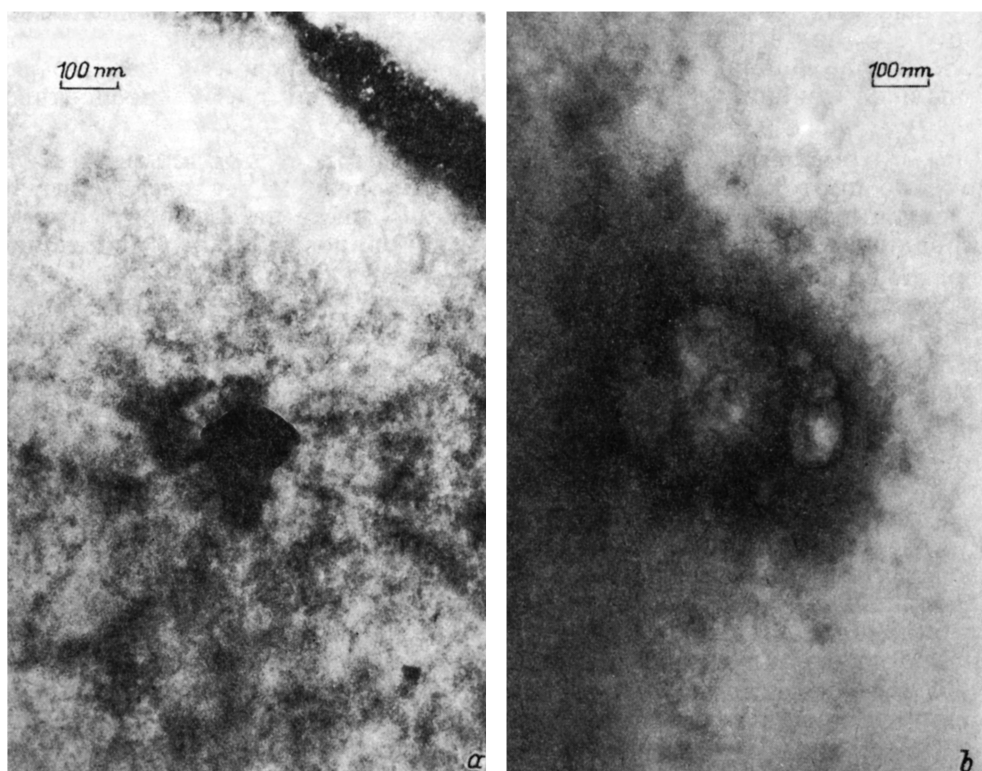


Рис. 1. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение включений в объемном монокристалле GaSb, выращенном из расплава с избытком Ga 2%. Образцы вырезаны из начальной (а) и конечной (b) частей слитка.

трице, что может быть объяснено низкой температурой кристаллизации галлия и высокой пластичностью самих включений. Концентрация включений составила 10^9 см^{-3} для образцов, выращенных из расплава с 1% избытка галлия. При повышении избытка галлия до 2% размер включений несколько увеличивается без заметного возрастания из концентрации. В образцах, выращенных из расплавов с избытком сурьмы, включений не обнаружено, возможно, в связи с их низкой плотностью [4–6].

Все исследованные образцы обладали проводимостью *p*-типа. Мы не обнаружили существенных изменений электрофизических свойств при варьировании состава расплава от 3% избытка Sb до 2% избытка Ga. Характерные значения концентрации и подвижности свободных дырок составляли при 300 К: $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $700 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а при 77 К: $(1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $3000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Такие электрофизические параметры являются типичными и для монокристаллов GaSb, выращенных из стехиометрических расплавов [7].

Типичные спектры фотолюминесценции (ФЛ) при 4.2 К образцов GaSb, выращенных из расплавов с различным избытком Ga или Sb, приведены на рис. 2. Спектры содержат две основных полосы, одна из которых (794 мэВ) обусловлена излучательной рекомбинацией связанных экситонов, а другая (777 мэВ) — рекомбинацией носителей на

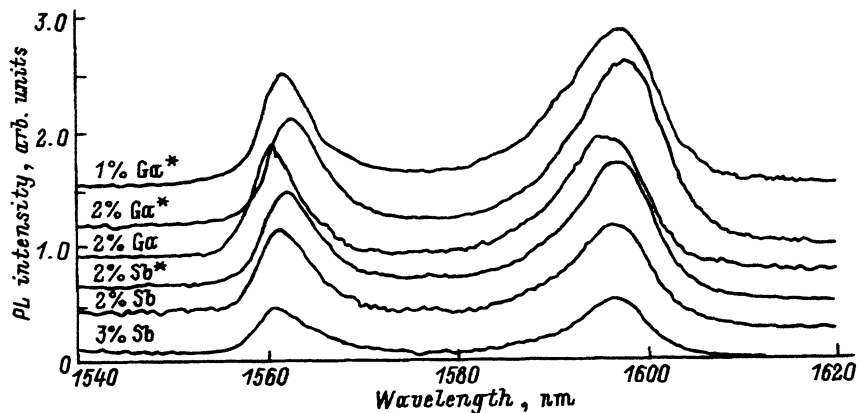


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при 4.2 К образцов GaSb, выращенного из расплава с различным избытком одного из компонентов. Образцы, отмеченные звездочкой, вырезаны из конечных частей слитков.

«природных» акцепторах. Указанные линии ФЛ являются характерными для антимонида галлия, выращиваемого различными методами [8,9]. Следует отметить, что тонкая структура экситонной полосы практически не разрешается, что, по-видимому, обусловлено достаточно высокой концентрацией свободных носителей заряда.

Из рис. 2 видно, что отклонение от стехиометрии в расплаве не приводит к сколько-нибудь существенным изменениям спектров ФЛ. На рис. 3 представлена зависимость отношения интенсивностей линий ФЛ природного акцептора и экситонной от состава расплава. Можно отметить некоторый рост этого отношения при переходе от избытка сурьмы к избытку галлия, что свидетельствует о незначительном увеличении концентрации природных акцепторов. О малости влияния состава исходного расплава на концентрацию природных акцепторов свидетельствует и тот факт, что наблюдаемый эффект не превышает по величине изменения концентрации этих акцепторов от начала к концу слитка (рис. 3).

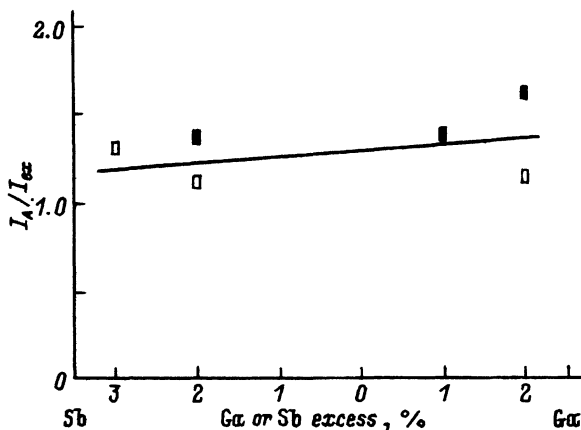


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей линий ФЛ природного акцептора и экситонной от избытка галлия или сурьмы в расплаве. Светлые и темные точки относятся к образцам, вырезанным из начальных и конечных частей слитков соответственно.

Вообще говоря, исходя из общепринятых представлений о природных акцепторах как антиструктурных дефектах Ga_{Sb} (возможно ассоциированных с другими дефектами), обнаруженное слабое влияние состава расплава представляется неожиданным. Возможно, это обусловлено тем, что, с одной стороны, избыточный компонент весьма эффективно оттесняется фронтом кристаллизации, а с другой — равновесная концентрация точечных дефектов при температуре кристаллизации достаточно велика при любом составе расплава в исследованном диапазоне.

Обычно коэффициент распределения избыточного компонента III группы меньше, чем элемента V группы. Соответственно все эффекты, связанные с оттеснением избыточного компонента III группы в расплав, проявляются сильнее, что в свою очередь может быть причиной большего разброса люминесцентных и электрических характеристик в объеме слитка.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при выращивании антимонида галлия методом Чохральского из нестехиометрических расплавов кристалл сохраняет структурное совершенство, а его люминесцентные и электрофизические свойства не претерпевают существенных изменений. Это обстоятельство дает основание предполагать возможность синтеза кристаллически совершенного материала и при большей плотности кластеров собственных компонентов. Для решения последней задачи, по-видимому, требуется разработать иные технологические подходы, поскольку выращивание кристаллов из расплавов с большим избытком одного из компонентов обеспечивает плотность микровключений не выше чем $10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

Работа выполнена в рамках программы «Фуллерены и атомные кластеры» (проект 42) и программы «Физика твердотельных наноструктур», а также поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 95-02-05532-а).

Список литературы

- [1] F.W. Smith, A.R. Calawa, Chang-Lee Chen, M.J. Mantra, L.J. Mahoney. IEEE Electron. Dev. Lett., **9**, 77 (1988).
- [2] M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B.-Y. Tsang, A.R. Calawa. Appl. Phys. Lett., **54**, 1831 (1989).
- [3] 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).
- [4] Ю. Вильке, В.Т. Бублик, А.Н. Попков, В.Б. Освенский, А.Г. Брагинская, Г.П. Колчина. Phys. St. Sol., **64**, K31 (1981).
- [5] В.Т. Бублик, А.И. Морозов, В.М. Смирнов, А.Г. Мильвидская, Г.П. Колчина. Кристаллография, **37**, 1542 (1992).
- [6] В.Т. Бублик, А.И. Морозов, В.М. Смирнов, А.Г. Мильвидская, Г.П. Колчина. Кристаллография, **37**, 784 (1992).
- [7] Y.J. Van der Meulen. J. Phys. Chem. Sol., **28**, 25 (1967).
- [8] Ю.Ф. Бирюлин, В.П. Гермогенов, Я.И. Отман, В.В. Чалдышев, Ю.В. Шмарцев, Л.Е. Эпиктетова. ФТП, **21**, 1118 (1987).
- [9] S.V. Ivanov, P.D. Altukhov, T.S. Argunova, A.A. Bakun, A.A. Budza, V.V. Chaldyshev, Yu.A. Kovalenko, P.S. Kop'ev, R.N. Kutt, B.Ya. Meltser, S.S. Ruvimov, S.V. Shaposhnikov, L.M. Sorokin, V.M. Ustinov. Semicond. Sci. Technol., **8**, 347 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

Study of luminescence and structural quality of GaSb crystals grown from nonstoichiometric melts

N.A.Bert, A.E.Kunitsyn, A.G.Milvidskaya, M.G.Milvidskii,*
V.V.Chaldyshev*

Ioffe Physico-Technical Institute, 194021 St.Petersburg, Russia

*Institute of Rare Metals, 109017 Moskow, Russia

Electrical properties, luminescence and structural quality have been studied in the GaSb crystals grown by Czochralski method from the melts with a high Ga or Sb excess. Transmission electron microscopy showed that gallium excess in the melt led to precipitation with particle size of about 100 nm and density of 10^9 cm^{-3} . The GaSb matrix of such crystals kept perfect. Their electrical properties and luminescence spectra were similar to those of the crystals grown from the stoichiometric melts.
