

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ГАДОЛИНИЕМ ВИСМУТОВОГО РАСТВОРА-РАСПЛАВА НА ОСТАТОЧНЫЕ ПРИМЕСИ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ GaAs

К. С. Журавлев, Н. А. Якушева, Т. С. Шамирзаев, В. Г. Погадаев,
О. А. Шегай

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, Новосибирск, Россия
(Получена 11 марта 1993 г. Принята к печати 18 марта 1993 г.)

Исследовано влияние добавок гадолиния в жидкую фазу на состав мелких доноров и акцепторов в эпитаксиальном GaAs, полученном методом жидкофазной эпитаксии из раствора—расплава на основе висмута. Установлено, что изменение электрофизических и люминесцентных свойств обусловлено уменьшением концентрации доноров серы и селена, элементов VI группы Периодической системы и незначительным уменьшением концентрации акцептора цинка. Обнаружено, что с добавлением гадолиния в расплав концентрация селена в слоях уменьшается быстрее, чем концентрация серы.

Введение. Изучение влияния редкоземельных элементов (РЗЭ) на свойства полупроводниковых материалов было стимулировано, с одной стороны, возможностью создания светоизлучающих приборов в ИК диапазоне, в которых РЗЭ являются центрами излучательной рекомбинации, причем энергия их характерного излучения не зависит от того, в какой полупроводниковой матрице они находятся, и от температуры [1], с другой — способностью РЗЭ производить «очистку» материала при выращивании объемных кристаллов и эпитаксиальных слоев методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [2–5].

Механизм очистки заключается во взаимодействии РЗЭ с остаточными примесями (в основном с элементами VI группы) и образовании тугоплавких химических соединений, которые остаются в жидкой фазе в виде шлаков и при малых уровнях легирования не проникают в объем растущей пленки [5, 6]. В работе [7] была предложена модель, согласно которой взаимодействие элементов VI группы с РЗЭ тем сильнее, чем меньше атомная масса донора и чем выше его химическая активность, т. е. эффект уменьшения концентрации остаточных примесей в кристаллах $A^{III}B^V$ ослабевает в ряду O—S—Se—Te. При этом авторы [7] основывались на экспериментальных результатах работы [8], в которой была определена концентрация электронов в эпитаксиальных слоях InP, выращенных методом ЖФЭ из расплава индия и легированных различными донорами одновременно с РЗЭ диспрозием. Однако эффективность очистки зависит, очевидно, от нескольких факторов: от природы самого полупроводникового соединения, от применяемого РЗЭ [3, 5, 9], от металла, используемого в ЖФЭ в качестве растворителя, и др.

В настоящей работе для получения дополнительной информации о механизме очистки изучена зависимость электрофизических свойств, а также состава мелких доноров и акцепторов в слоях GaAs, выращенных методом ЖФЭ из раствора-расплава на основе висмута, от содержания гадолиния в жидкой фазе. Следует отметить, что результаты прямых измерений зависимости состава мелких до-

норных и акцепторных примесей в соединениях $A^{III}B^V$ от добавок РЗЭ в литературе практически отсутствуют. Наша работа является одной из немногих, в которой благодаря низкому уровню фоновой примеси в исходных эпитаксиальных слоях удалось провести идентификацию остаточных доноров во всем диапазоне легирования примесью РЗЭ.

Методика эксперимента

Слои GaAs выращивались на подложках полуизолирующего GaAs ориентации (100) в температурном интервале от 700 до 640 °С. Время гомогенизации жидкой фазы составляло 4 ч, концентрация гадолия в расплаве (x_{Gd}) изменялась в пределах от $2.8 \cdot 10^{-5}$ до $1.6 \cdot 10^{-3}$ ат. долей. Детали технологии, а также методика измерений описаны ранее в работе [10]. Спектры интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) I_{PL} измерялись при плотности мощности возбуждения 10 Вт/см^2 на установке, собранной на основе монохроматора ДФС-52 с решетками 900 штр/мм (фокусное расстояние 600 мм, спектральное разрешение не хуже 0.07 мэВ) с управлением от IBM PC/AT.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электрические свойства слоев GaAs в зависимости от содержания гадолия в жидкой фазе приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что при добавлении в раствор-расплав гадолия свойства слоев закономерно изменяются — наблюдается переход от n - к p -типу проводимости, однако по сравнению с данными работы [11] инверсия типа проводимости происходит при меньшем значении x_{Gd} , что обусловлено значительно меньшей концентрацией фоновой примеси в исследованных нами образцах. Из таблицы следует также, что при увеличении x_{Gd} наблюдается не только снижение концентрации ионизированных доноров N_D , но и незначительное снижение концентрации ионизированных акцепторов N_A .

Данные электрофизических измерений хорошо согласуются с результатами измерений низкотемпературной фотолюминесценции. На рис. 1 представлена ФЛ в экситонной области спектра образцов с различным содержанием Gd. В спектре образца 1 (нумерация образцов соответствует нумерации в табл. 1), выращенного без добавления гадолия в жидкую фазу, доминируют линии экситонов, связанных на нейтральных (D^0, X) и ионизированных (D^+, X) донорах. Кроме того, наблюдаются линия свободных экситонов FX , группа линий (D_c, X)_{a, b} (мы отмечаем две линии) и слабая линия экситонов, связанных на нейтральных акцепторах (A^0, X) [12]. В соответствии с энергетическим положением линии (D_c, X)_{a, b} ($\hbar\omega_a = 1.5145 \text{ эВ}$, $\hbar\omega_b = 1.5143 \text{ эВ}$) могут быть идентифицированы либо как линии возбужденных состояний экситона (D^0, X)

Таблица 1

Электрические свойства слоев GaAs в зависимости от содержания гадолия в жидкой фазе

Номер образца	x_{Gd} , ат. доли	Тип проводимости	n (p), 10^{14} см^{-3}		μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$		$K = \frac{N_A}{N_D}$	$10^{14} \frac{N_D}{\text{см}^{-3}}$	$10^{14} \frac{N_A}{\text{см}^{-3}}$
			77 К	295 К	77 К	295 К			
1	0	n	4.7	5.0	99500	7500	0.38	8.1	3.1
2	$2.8 \cdot 10^{-5}$	n	3.3	3.6	98200	7800	0.50	7.2	3.6
3	$5.2 \cdot 10^{-5}$	n	2.5	2.7	103000	7420	0.55	6.0	3.3
4	$1.5 \cdot 10^{-4}$	n	0.88	0.98	114000	6800	0.75	3.9	2.9
5	$2.7 \cdot 10^{-4}$	n	0.50	0.53	139000	7600	0.78	2.4	1.9
6	$6.2 \cdot 10^{-4}$	p	—	0.85	—	385	>1		
7*	$1.6 \cdot 10^{-3}$	p	—	0.14	—	240	>1		

Примечание. * Образец неоднороден по площади, контакты неомычны.

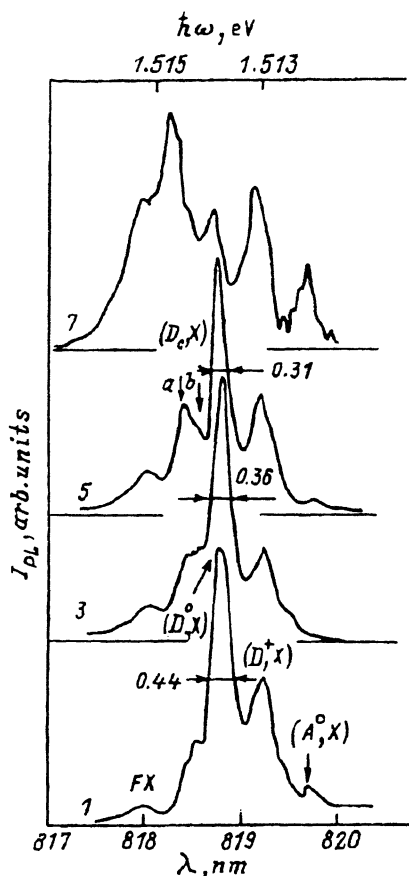
Рис. 1. Спектры ФЛ в экситонной области. $T = 4.2$ К. Указаны значения ширины линии (D^0, X) в мэВ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

[¹³], либо как линии экситонов, связанных на комплексах с участием нейтральных доноров [¹⁴], или на комплексах с участием точечных дефектов [¹⁵].

По мере добавления гадолиния в жидкую фазу наблюдается уменьшение ширины линии экситона (D^0, X) в спектрах образцов 2—5, что свидетельствует об уменьшении концентрации мелких примесей в слоях и согласуется с данными холловских измерений. Дальнейшее добавление гадолиния приводит к уширению линии (D^0, X) и возрастанию интенсивности линий (D^+, X) и (A^0, X) по сравнению с интенсивностью линии (D^0, X), что является следствием увеличения степени компенсации из-за уменьшения концентрации мелких доноров относительно концентрации мелких акцепторов в этих слоях. Уменьшение относительной концентрации мелких доноров проявляется также в увеличении относительной интенсивности линии переходов зона-акцептор по сравнению с интенсивностью экситонной ФЛ, что показано на рис. 2.

Необходимо отметить, что с ростом концентрации гадолиния в жидкой фазе в экситонной области спектра наблюдается увеличение относительной интенсивности линии (D_c, X)_a, которая в спектре образца 7, выращенного из раствора-расплава с наибольшим содержанием гадолиния, доминирует. Очевидно, что эта линия не является возбужденным состоянием (D^0, X), поскольку ее интенсивность в образцах 6 и 7 превосходит интенсивность линии (D^0, X). Линия (D_c, X)_a наблюдалась нами и в спектрах ФЛ слоев, полученных из висмутового раствора-расплава с добавлением другого РЗЭ — иттербия [¹⁶]. Возможно, что она обусловлена комплексами, включающими точечные дефекты, которые могут образовываться вследствие вхождения атомов РЗЭ в слои GaAs или соединениями атомов донорной примеси (элементов VI группы) с атомами РЗЭ, которые образуются в жидкой фазе и могут встраиваться в растущий кристалл. Последнее согласуется с наблюдением авторами [⁵] на поверхности слоев GaAs : Gd и GaAs : Yb при больших концентрациях РЗЭ в жидкой фазе включений второй фазы, содержащей РЗЭ.

Идентификация мелких акцепторов в слоях была проведена по энергетическому положению линий ФЛ, обусловленных переходами зона-акцептор [¹⁷]. Спектры рекомбинации зона-акцептор в слоях с различным содержанием гадолиния в растворе-расплаве приведены на рис. 3. В спектрах всех образцов доминируют линии переходов на уровни акцепторов Mg/Be и Zn. Из рисунка видно, что увеличение x_{Gd} приводит к смещению положения максимума линии рекомбинации зона-акцептор в область малых длин волн и некоторому уменьшению ее ширины из-за уменьшения относительной концентрации цинка. С этим, вероятно, связано незначительное уменьшение N_A , обнаруженное нами



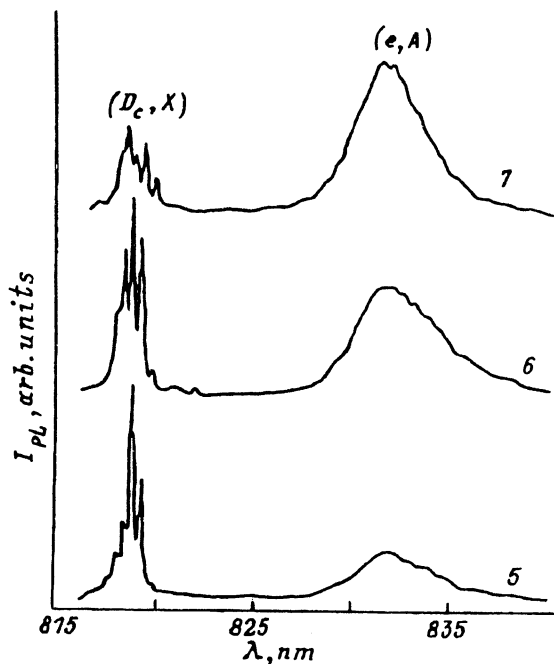


Рис. 2. Спектры ФЛ, экситонная область и область рекомбинации зона—акцептор. $T = 4.2$ К. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

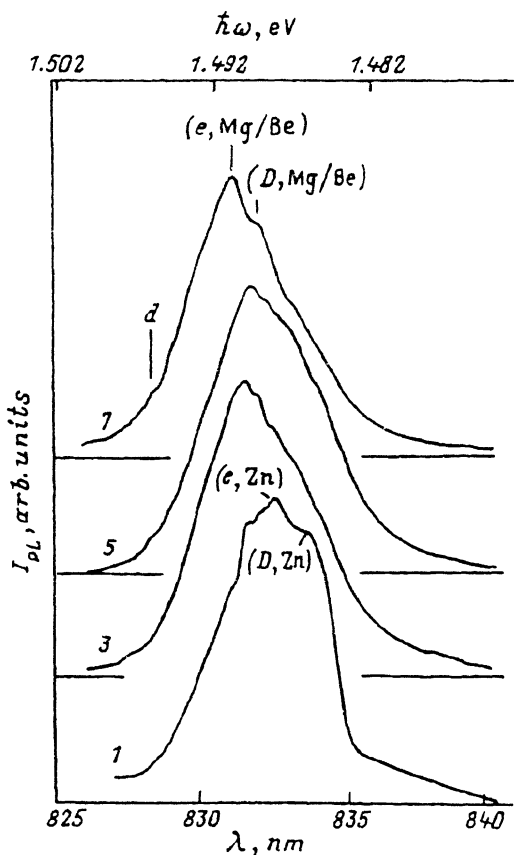
при анализе электрических параметров слоев (табл. 1). Кроме того, в спектрах слоев, полученных из растворов-расплавов с большим содержанием гадолиния в жидкой фазе, начиная с образца 5, на коротковолновом крыле полосы рекомбинации зона-акцептор появляется плечо с энергией максимума $\hbar\omega \approx 1.495$ эВ, связанное с неидентифицированным акцептором [10, 18]. В работе [18] было высказано предположение, что эта линия связана с дефектами кристаллической решетки. В нашем случае концентрация таких дефектов может возрастать из-за вхождения РЗЭ в твердую фазу.

На рис. 4 представлены спектры фотоотклика I_{PC} в области переходов $1s \rightarrow 2p$ мелких доноров, по которым проводилась идентификация остаточных донорных примесей в слоях. Доминирующим во всех спектрах является пик X_2 , соответствующий возбуждению мелкого донорного уровня, создаваемого серой [10]. Кроме того, в спектре исходного образца, полученного без добавления в раствор-расплав гадолиния, присутствует интенсивный пик D и слабые пики X_3 (германий) [10] и X (Te/Pb) [19]. По мере увеличения x_{Gd} наблюдается качественное изменение картины. Амплитуды пиков X_2 и D уменьшаются относительно пика X_3 , причем амплитуда пика D уменьшается сильнее, чем амплитуда пика X_2 . Пик X исчезает при добавлении незначительного количества гадолиния в расплав. По-видимому, он связан с элементом VI группы Периодической системы — теллуrom. Ширина пиков сначала с увеличением x_{Gd} уменьшается, а потом несколько возрастает и в минимуме составляет приблизительно 30 мкэВ.

Интенсивность пика D , который в литературе связывается с двумя энергетически трудно разрешимыми донорными примесями в GaAs — Sn и Se [19] (так же, как пик X — с Pb и Te), при добавлении Gd уменьшается и в образцах p -типа проводимости исчезает полностью.

В своих предыдущих работах [10, 20] мы идентифицировали пик D с оловом, хотя источник загрязнения оловом в таких больших концентрациях был не совсем понятен. Позднее мы наблюдали существенное снижение интенсивности

Рис. 3. Спектры ФЛ в области рекомбинации зона—акцептор. $T = 4.2$ К. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.



этого пика при добавлении в висмутый раствор-расплав примеси РЗЭ — иттербия [16], что ставит под сомнение идентификацию пика D с примесью Sn. С целью прояснить ситуацию мы провели эксперименты по одновременному легированию слоев GaAs оловом и РЗЭ (иттербий или гадолиний) из висмутового раствора-расплава висмута. Электрические свойства таких слоев приведены в табл. 2. Видно, что свойства слоев GaAs : Sn не изменяются (в пределах точности определения n и μ) при добавлении РЗЭ в раствор-расплав, что согласуется с результатами экспериментов по одновременному легированию слоев InP в процессе ЖФЭ из раствора-расплава на основе индия донорными примесями IV группы и РЗЭ диспрозием [8]. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что пик D в спектрах фотопроводимости нелегированных слоев GaAs, выращенных из раствора-расплава на основе висмута, связан с возбуждением мелкого донорного уровня селена — элемента VI группы Периодической системы. Возрастание относительной интенсивности этого пика по сравнению с пиком X_2 при увеличении времени предостового отжига раствора-расплава [10] обусловлено, очевидно, большей летучестью серы, чем селена [21].

Полученные нами результаты по влиянию гадолиния на состав и концентрацию мелких примесей в GaAs, выращенном из висмутового раствора-расплава, могут быть объяснены в рамках предложенной ранее модели, по которой очистка слоев РЗЭ обусловлена в основном взаимодействием в жидкой фазе РЗЭ с

Таблица 2

Электрические свойства эпитаксиальных слоев GaAs, легированных одновременно примесями Sn и РЗЭ

Индекс образца	$x_{Sn} \cdot 10^4$, ат. доли	РЗЭ	x_{Yb}, x_{Gd} , ат. доли	$n, 10^{16} \text{ см}^{-3}$		$\mu, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	
				77 К	295 К	77 К	295 К
Sn—Yb-3	4.99	Yb	0	7.3	9.2	5870	3880
Sn—Yb-2	5.20	Yb	$6.61 \cdot 10^{-4}$	8.1	10	5840	4040
Sn—Yb-1	5.14	Yb	$1.19 \cdot 10^{-3}$	6.0	7.6	6750	4630
Sn—Gd-3	4.96	Gd	0	7.7	10	6030	3890
Sn—Gd-2	5.01	Gd	$4.34 \cdot 10^{-4}$	8.2	11	5740	3880
Sn—Gd-1	5.45	Gd	$1.42 \cdot 10^{-3}$	8.2	11	5850	3890

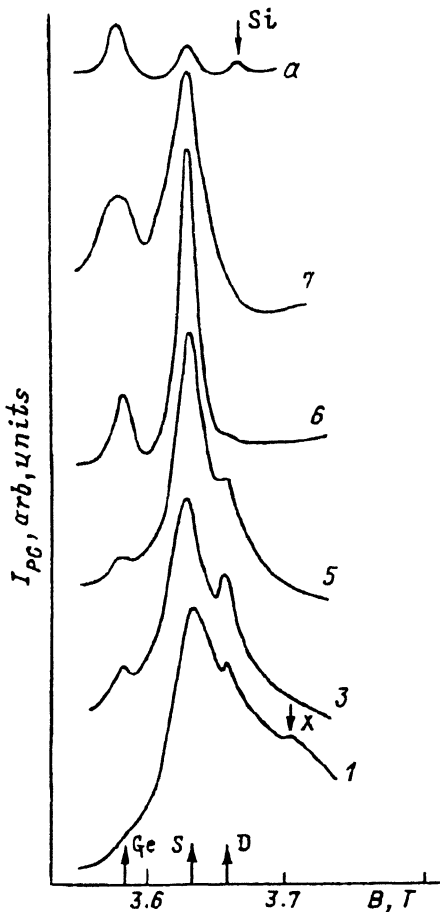


Рис. 4. Спектры фотопроводимости в области переходов $1s \rightarrow 2p+$ на мелких донорах в GaAs при возбуждении излучением субмиллиметрового лазера в магнитном поле В. 1, 3, 5—7 — эксперименты, $\lambda = 118.8$ мкм ($h\nu = 10.44$ мэВ); номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. $T = 4.2$ К; а — спектр из работы [16].

донорными примесями, элементами VI группы. Действительно, введение РЗЭ гадолиния в раствор-расплав приводит к уменьшению концентрации селена и серы, элементов VI группы, и незначительному уменьшению концентрации цинка в слоях. Однако обнаруженный нами факт, что концентрация селена в слоях уменьшается быстрее с увеличением x_{Gd} , чем концентрация серы, т. е. уменьшение концентрации примеси сильнее для доноров с большим атомным весом и меньшей химической активностью, не соответствует модели, предложенной в работе [7].

Сравнение результатов настоящей и нашей предыдущей работ [16] показывает, что иттербий оказывает более сильное воздействие на электрофизические и оптические свойства слоев GaAs, полученных из раствора-расплава на основе висмута: инверсия типа проводимости при легировании иттербием происходит при концентрации РЗЭ в жидкой фазе, примерно на порядок меньшей, чем при легировании гадолинием; соответственно более существенные изменения происходят и в спектре экситонной ФЛ. Такое различие обусловлено прежде всего тем, что введение иттербия в расплав

гораздо сильнее уменьшает концентрацию доноров, элементов VI группы, в слоях, чем введение гадолиния, и это отчетливо видно из спектров фотопроводимости. На рис. 4 для сравнения приведен спектр фотопроводимости (из работы [16]) образца, полученного из расплава с концентрацией иттербия $x_{Yb} = 9 \cdot 10^{-5}$ ат%, более чем на порядок меньшей максимальной добавки гадолиния, используемой в данной работе ($x_{Gd} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ат%). При сравнении спектров можно воспользоваться тем фактом, что РЗЭ практически не влияют на концентрацию элементов IV группы (в пользу этого свидетельствуют приведенные выше данные по одновременному легированию Sn и Gd (или Yb), а также результаты работы [8]) и амплитуда пика, связанного с примесью германия, может служить репером. Если в спектре фотопроводимости слоя, полученного из раствора-расплава с наибольшим содержанием гадолиния, доминирует пик X_2 , а интенсивность пика X_3 приблизительно в 3 раза меньше, то в спектре слоя, полученного из раствора-расплава с меньшим (более чем на порядок) содержанием иттербия, наоборот, пик X_3 в 2 раза больше по амплитуде, чем пик X_2 .

Заключение. Таким образом, в работе проведено исследование влияния добавок РЗЭ гадолиния в висмутовый раствор-расплав на электрофизические и люминесцентные свойства чистого арсенида галлия, полученного методом ЖФЭ, а также на состав мелких доноров и акцепторов в слоях. Показано, что изменение

электрофизических и люминесцентных характеристик GaAs при введении гадолиния в раствор-расплав обусловлено уменьшением концентрации доноров серы и селена, элементов VI группы Периодической системы, и незначительным уменьшением концентрации акцептора — цинка. Обнаружено, что с увеличением концентрации гадолиния в растворе-расплаве концентрация селена в слоях уменьшается быстрее, чем концентрация серы. Это согласуется с экспериментальными результатами нашей предыдущей работы [16], в которой исследовалось влияние другого РЗЭ, иттербия, на свойства эпитаксиальных слоев GaAs, полученных из висмутового раствора-расплава, и противоречит модели, предложенной в работе [7]. Обнаружено также, что возрастание содержания гадолиния в жидкой фазе сопровождается увеличением относительной интенсивности линий ФЛ с энергиями максимумов 1.5145 и 1.495 эВ, что, по-видимому, указывает на вхождение РЗЭ в слои GaAs. Сравнение полученных данных и результатов работы [16] показывает, что добавление иттербия в висмутовый раствор-расплав сильнее влияет на концентрацию элементов VI группы в слоях GaAs, чем добавление гадолиния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet, Y. Le Guillou. *Electron. Lett.*, **25**, 718 (1989).
- [2] Н. Т. Баграев, Л. С. Власенко, К. А. Гацоев, А. Т. Гореленок, А. В. Каменин, В. В. Мамутин, Б. В. Пушный, В. К. Тибилов, Ю. П. Толпаров, А. Е. Шубин. *ФТП*, **18**, 83 (1984).
- [3] В. А. Касаткин, А. В. Любченко, В. Г. Макаренко, А. Аннаев, Н. С. Целищева. *УФЖ*, **32**, 1721 (1987).
- [4] J. Raczynska, K. Fronc, J. M. Langer, K. Lischka, A. Pesek. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 700 (1989).
- [5] В. А. Беспалов, А. Г. Елкин, Б. Г. Журкин и др. *Краткие сообщения по физике*, вып. 9, 32 (1987).
- [6] Т. И. Воронина, Т. С. Лагунова, Б. Е. Саморуков, Н. А. Стругов. *ФТП*, **22**, 147 (1988).
- [7] В. Ф. Мастеров, Л. Ф. Захаренков. *ФТП*, **24**, 610 (1990).
- [8] А. Т. Гореленок, В. Г. Груздов, Ракеш Кумар, В. В. Мамутин, Т. А. Полянская, И. Г. Савельев, Ю. В. Шмарцев. *ФТП*, **22**, 35 (1988).
- [9] У. М. Кулиш, Э. С. Гамидов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **25**, 855 (1989).
- [10] N. A. Yakusheva, K. S. Zhuravlev, S. I. Chikichv, O. A. Shegai. *Cryst. Res. Techn.*, **24**, 235 (1989).
- [11] Н. Д. Василенко, В. А. Краснов, В. Д. Малышев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **27**, 1084 (1991).
- [12] U. Heim, P. Hiesinger. *Phys. St. Sol (b)*, **66**, 461 (1974).
- [13] W. Ruhle, W. Klingenstein. *Phys. Rev. B*, **18**, 7011 (1978).
- [14] J. A. Rossi, C. M. Wolfe, C. E. Stillman, J. O. Dimmock. *Sol. St. Commun.*, **8**, 2021 (1970).
- [15] R. J. Almasy, D. C. Reynolds, C. W. Litton, G. L. McCoy. In: *Gallium Arsenide a. Related Compounds 1978. Inst. Phys. Conf. Ser.*, N 45, 190 (1979).
- [16] Н. С. Рудая, Ю. Б. Болховитянов, К. С. Журавлев, О. А. Шерай, Н. А. Якушева. *Письма ЖТФ*, **16**, вып. 9, 37 (1990).
- [17] D. J. Ashen, P. J. Dean, D. T. J. Hurle, J. B. Mullin, A. M. White, P. D. Green. *J. Phys. Chem. Sol.*, **36**, 1041 (1975).
- [18] E. V. K. Rao, F. Alexandre, J. M. Masson, M. Allon. L. Goldstein. *J. Appl. Phys.*, **57**, 503 (1985).
- [19] B. J. Skromme, S. S. Bose, B. Lee, T. S. Low, T. P. Lepkowski, R. Y. De Jule, G. E. Stillman, J. C. M. Hwang. *J. Appl. Phys.*, **58**, 4685 (1985).
- [20] Н. А. Якушева, К. С. Журавлев, О. А. Шерай. *ФТП*, **22**, 2083 (1988).
- [21] *Свойства элементов. Справочник. Ч. 1* (под ред. Г. В. Самсонова). М. (1976).