

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА GaAs, ЛЕГИРОВАННОГО РЕНИЕМ

Андреев В. М., Васильев А. М., Зимогорова Н. С.,
Лантратов В. М., Мырзин В. И.

Показано, что получение GaAs методом жидкофазной эпитаксии в условиях введения малых количеств рения в жидкую фазу позволяет улучшать целый ряд свойств выращенных таким образом эпитаксиальных слоев по сравнению со свойствами контрольного нелегированного материала.

Обнаружено, что при введении рения в раствор-расплав в малых количествах (~ 0.002 мас%) происходит улучшение электрических и люминесцентных свойств материала: уменьшаются степень компенсации и концентрация электронов в слоях, возрастает подвижность электронов, отмечается увеличение интенсивности люминесценции.

Сравнительный анализ низкотемпературных спектров фотолюминесценции нелегированного и легированного материалов позволяет показать, что в результате легирования раствора-расплава рением происходит смена фоновой акцепторной примеси в материале (в GaAs: Re превалирует Si, в контрольных слоях — С). Спектр краевой полосы ФЛ легированного рением *n*-GaAs содержит линию, обусловленную экситонно-донорными комплексами, а также пик рекомбинации свободных экситонов, что характерно для чистого материала.

Изложен и обсужден возможный механизм воздействия рения на свойства материала.

Арсенид галлия относится к наиболее изученным материалам класса $A^{III}B^V$, но, несмотря на это, до настоящего времени сохраняется устойчивый интерес к получению новых данных о его свойствах.

Значительное внимание привлекают работы, посвященные влиянию на свойства GaAs изоэлектронных примесей, редкоземельных и переходных элементов [1-3].

Обычно рассмотрение особенностей энергетического спектра изучаемого материала, оценка степени его структурного совершенства и другие выводы о свойствах делаются с привлечением результатов анализа низкотемпературных спектров фотолюминесценции (ФЛ), причем появление пика рекомбинации свободных экситонов в спектре краевого излучения трактуется как улучшение свойств и структуры материала в результате использования прогрессивных технологий.

В данной работе представлены результаты исследований электрических и люминесцентных свойств эпитаксиальных слоев (ЭС) арсенида галлия, легированного рением, переходным элементом VII группы.

Экспериментальные результаты

Изучаемые слои GaAs получались методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) в графитовом контейнере кристаллизацией из жидкой фазы на подложках GaAs *n*- и *p*-типа, а также полуизолирующих, ориентированных в плоскостях (100) и (111). При выращивании эпитаксиальные слои (ЭС) либо специально не легировались, либо легировались рением путем его введения в жидкую фазу в количестве $(2 \div 5) \cdot 10^{-3}$ мас%.

Все полученные слои имели *n*-тип проводимости, толщина ЭС не превышала 5 мкм.

1. Измерение электрических параметров ЭС показало, что легирование *n*-GaAs рением приводит к уменьшению концентрации свободных носителей,

степени компенсации материала ($n_{\text{Re}}, k_{\text{Re}}$) и соответственно к увеличению в нем подвижности μ_{Re} по сравнению с аналогичными параметрами контрольных нелегированных ЭС (n_0, μ_0, k_0). Так, при $T=77$ К и $n_{\text{Re}}=8 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, $\mu_{\text{Re}}=2.3 \cdot 10^4$ см 2 /В·с получаем $k_{\text{Re}} \approx 0.3$ при $\mu_{\text{теор}}=4.4 \cdot 10^4$ см 2 /В·с. Для $n_0=5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ и $\mu_0=(5 \div 7) \cdot 10^3$ см 2 /В·с получаем $k_0 \approx 0.45$ при $\mu_{\text{теор}}=1.3 \times 10^4$ см 2 /В·с. Улучшение параметров ЭС при легировании их рением достигалось для всех вышеупомянутых видов использованных подложек, но на полугизолирующей подложке с ориентацией (100) эффект влияния рения (для n, k, μ) выражен резче ($\sim 30\%$).

При снижении температуры от 300 до 77 К концентрация свободных электронов в слоях менялась мало, поэтому нет оснований полагать, что легирование рением арсенида галлия приводит к созданию в нем значительной концентрации глубоких центров.

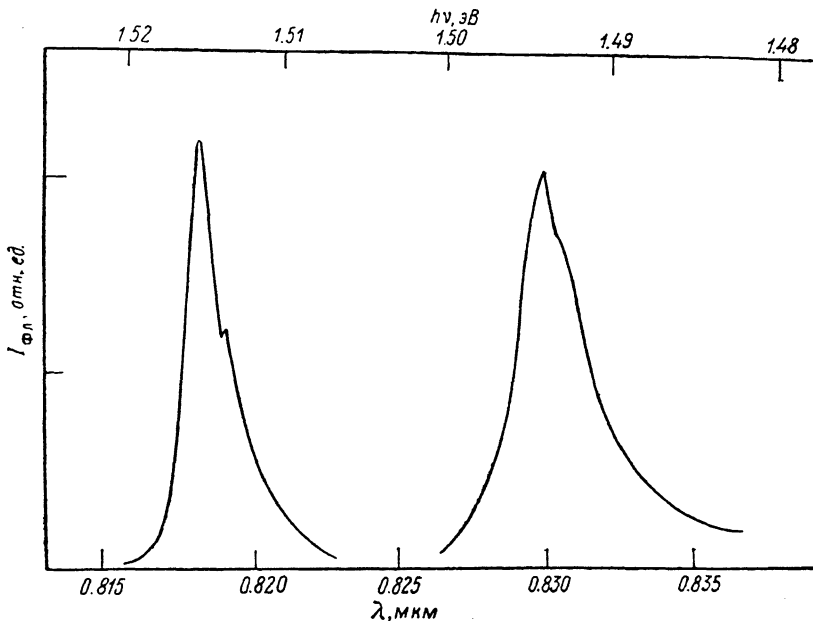


Рис. 1. Типичный спектр ФЛ нелегированных ЭС GaAs.
 $T = 4.2$ К; $n = 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$; $k = 0.45$; ориентация (100), $P = 150$ мВт/см 2 .

2. ФЛ исследовалась в спектральном диапазоне 0.5—1.55 эВ по методике «на отражение» при 77 и 4.2 К, возбуждение производилось линией $\lambda=0.6328$ мкм He—Ne-лазера, уровень возбуждения находился в диапазоне $5 \cdot (10^{-2} - 10^{-1})$ Вт/см 2 , система обеспечивала разрешение не хуже 0.2 мэВ, регистрация спектров проводилась охлаждаемым ФЭУ с использованием микро-ЭВМ.

При 77 К в спектре ФЛ обоих рассматриваемых типов ЭС наблюдается лишь краевая полоса с $h\nu_{\text{max}}=1.507-1.511$ эВ, причем для слоев, легированных рением, полуширина полос ФЛ близка к $3/2 kT$, т. е. $(\Delta/2)_{\text{Re}}=10$ мэВ. Нелегированные слои характеризуются большей полушириной $(\Delta/2)_0=15-18$ мэВ и на порядок меньшей интенсивностью излучения. Однако главные преимущества свойств слоев, легированных рением, проявляются в низкотемпературных спектрах ФЛ, причем изменяются как краевая, так и примесная области спектра (рис. 1, 2).

Из рис. 1 видно, что для нелегированных ЭС примесная часть спектра представлена полосой с $h\nu_{\text{max}}=1.4935$ эВ, свойственной излучательной рекомбинации через акцепторный уровень углерода; помимо ($e-A$)-переходов заметны также ($D-A$)-переходы при $h\nu=1.491$ эВ. Таким образом, преобладающей акцепторной фоновой примесью в данном материале является углерод C_{As} [4]. Краевое излучение данного материала не имеет тонкой структуры и характеризуется полосой $h\nu_{\text{max}}=1.515$ эВ с полушириной $(\Delta/2)_0=2-3$ мэВ (в зависимости от концентрации и ориентации подложки).

Для слоев, легированных рением, в примесной части низкотемпературных спектров ФЛ (рис. 2) четко наблюдается полоса люминесценции с $h\nu_{\max}=1.485$ эВ, связанная с излучательными переходами электронов на акцепторный уровень

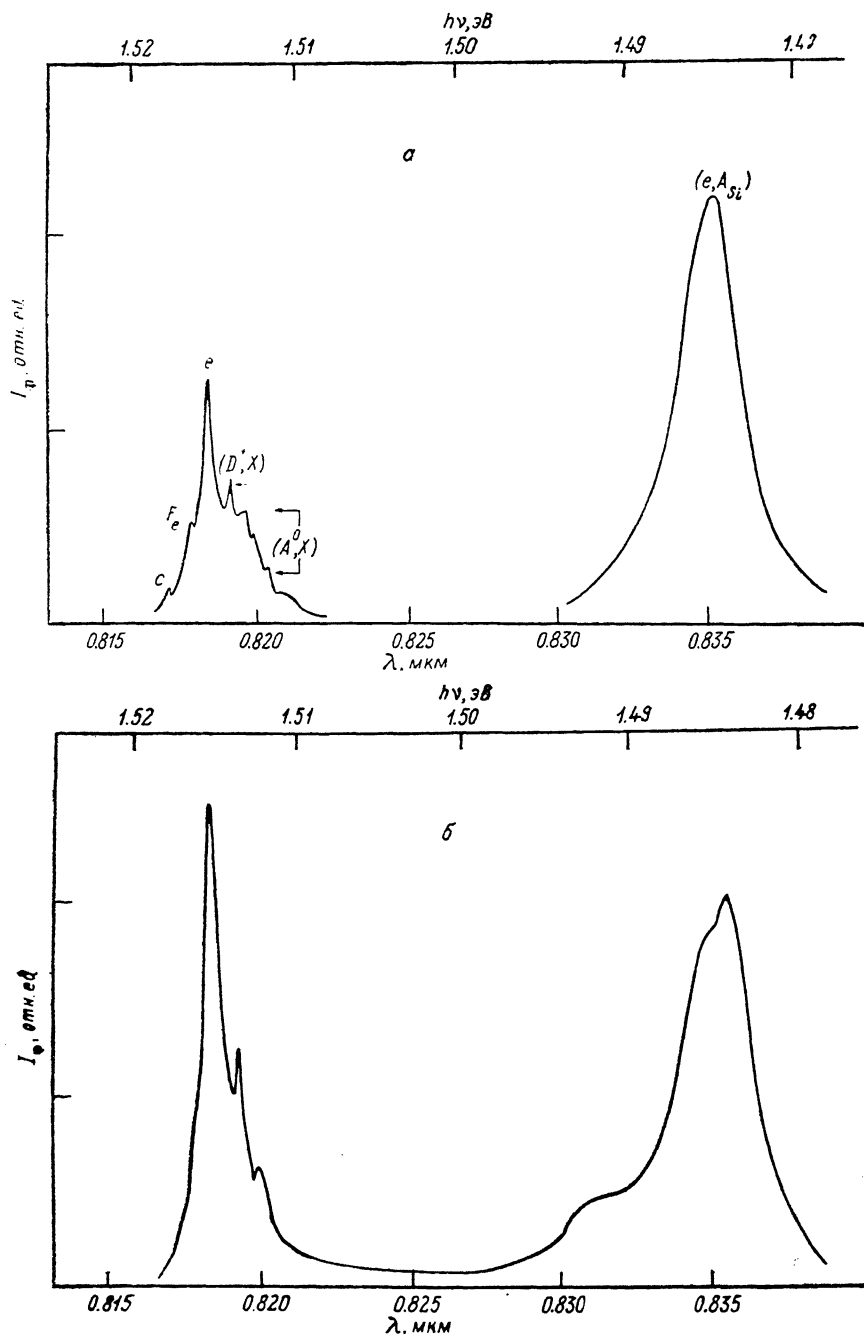


Рис. 2. Типичный спектр ФЛ легированных рением ЭС GaAs.

$T=4.2$ К; $n=8 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$; $k=0.3$; ориентация (100). В полосу (e, A_{Si}) дают вклад $(D-A)$ - и $(e-A)$ -переходы. $P_{\text{возб}}$, мВт/см 2 : а — 50. б — 150.

кремния (Si_{As} , $E_a=34.5$ мэВ) [4], а полоса, обусловленная присутствием примеси углерода, оказывается подавленной,¹ более длинноволновых полос в рас-

¹ При большом уровне возбуждения в спектре ФЛ проявляется «плечо», связанное с остаточной примесью фонового углерода (рис. 2, б).

смагнваем спектральном диапазоне не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии глубоких центров излучательной рекомбинации, связанных с Re.

Краевая полоса излучения в спектре ФЛ легированных рением слоев GaAs имеет структуру, состоящую из ряда линий, обусловленных аннигиляцией экситонов (рис. 2, а). Слабые максимумы в диапазоне $h\nu_{\max}=1.5122-1.5127$ эВ отвечают рекомбинации экситонов, связанных на остаточных нейтральных акцепторах *n*-материала [5]. Пик $h\nu_{\max}=1.5137$ эВ обусловлен рекомбинацией экситонов, связанных на ионизованных донорах. Действительно, положение максимума полосы совпадает с энергией, установленной для (D^+ , X)-перехода в [5].

Наибольший интерес в спектре ФЛ краевого излучения слоев GaAs : Re представляют наличие и природа интенсивной узкой полосы *e* с $h\nu_{\max}=1.515$ эВ и $(\Delta/2)_{\text{Re}}=0.8$ мэВ, на коротковолновом склоне которой в условиях малого уровня возбуждения ($p \approx 50$ мВт/см²) наблюдается слабый пик $h\nu_{\max}=1.5155$ эВ, сливающийся с основной полосой при увеличении уровня возбуждения (ср. рис. 2, а и 2, б).

Заметим, что по значению энергии пик основной полосы *e* близок к энергии излучения нижней поляритонной ветви (НПВ), а энергия во втором пике *F*, совпадает с известным значением энергии продольного экситона, т. е. с энергией верхней поляритонной ветви (ВПВ) [6]. Появление в спектре ФЛ данных ЭС интенсивного пика *e* обусловлено, по-видимому, суперпозицией излучательных переходов различной природы. Так, помимо (D^0 , X)-переходов при $h\nu_{\max}=1.5141$ эВ основной вклад в формирование этой полосы дает рекомбинация экситонов, связанных на донорных комплексах с $h\nu=1.5148-1.515$ эВ [5], образование которых могло быть стимулировано в материале присутствием Re. На коротковолновом склоне полосы *e* при малом уровне возбуждения можно заметить «плечо», отвечающее, по-видимому, излучению в НПВ. Присутствие наиболее коротковолнового пика $h\nu_{\max}=1.5178$ эВ в спектре ФЛ связано с излучением через возбужденное ($n=2$) состояние нейтрального донора и встречается обычно в спектрах чистого GaAs [5].

Обсуждение результатов

Несмотря на малое содержание рения в жидкой фазе и малый коэффициент распределения Re, влияние его на свойства матрицы оказывается настолько сильным, что позволяет получить GaAs, очищенный от углерода, даже при проведении процесса в графитовом контейнере. Этот факт является практически важным, поскольку, как правило, по мере очистки GaAs от фонового углерода улучшаются люминесцентные свойства материала: появляются и нарастают полосы связанного экситона в спектрах ФЛ [4, 7]. Известно, что такая очистка достигается или за счет затрат времени на отжиг расплава, или за счет затрат средств на использование чистых материалов контейнеров, источников и т. д. [7].

Заметим, однако, что под влиянием рения не только изменяется тип фоновой примеси в GaAs (C_{As} на Si_{As}), снижается степень компенсации (примерно в 2 раза), увеличивается подвижность, но и появляется в спектрах ФЛ пик свободного экситона, являющийся признаком высокого структурного совершенства полученных слоев. Этот результат представляется весьма существенным и согласуется с данными работ для чистого арсенида галлия, полученного жидкофазной эпитаксией, так как в спектрах, типичных для названного материала, интенсивность полос свободных экситонов составляет лишь 20—30 % от интенсивности связанных [5]. Интенсивные полосы экситонно-поляритонного излучения характерны для спектров ФЛ чистого ($n_0 \sim 10^{14}$ см⁻³) GaAs, полученного методами газофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии [6, 8], и наблюдаются лишь при минимальном уровне возбуждения ($p \leq 10$ мВт/см²).

В настоящее время еще нет данных для достоверного объяснения механизмов улучшения свойств GaAs, выращенного из расплава, легированного рением, однако ряд предположений можно сделать.

Рассмотрим один из вероятных вариантов воздействия рения на материал матрицы. В поле кристаллической решетки арсенида галлия атомы Re с электронной конфигурацией ($5d^5 6s^2$) могут ионизоваться (поскольку главное квантовое число $n > 3$) до многозарядных состояний Re^{3+} , Re^{5+} . Ионы такого типа в GaAs могут выступать в качестве изовалентной примеси (ИВП), связывающей точечные дефекты в материале и повышающей его структурное совершенство.

По данным электрических исследований слоев GaAs:Re была проведена раздельная оценка остаточного фона акцепторов (N_a) и доноров (N_d) в материале. Из результатов этой оценки и данных ФЛ можно заключить, что легирование слоев GaAs рением приводит к изменениям в анионной подрешетке, а именно к уменьшению в 20 раз N_a и изменению природы фонового акцептора.

Относительно характера изменений, связанных с катионной подрешеткой GaAs:Re, удалось лишь установить, что уровень остаточного донорного фона снижается более чем в 10 раз, однако о природе этого фона пока ничего не известно.

Опираясь на выводы работы [9], можно предположить, что одной из причин этих изменений является вероятность образования ионами рения в расплаве тех или иных ассоциатов примесных атомов в зависимости от их химической природы, термодинамики расплава и т. п.² Таким образом, в силу химической активности рения введение его в жидкую фазу создает в ней условия для изменения степени компенсации и сорта фоновой примеси в материале.

Интересно сравнить результаты данной работы с выводами работы [10] по влиянию ИВП In на свойства GaAs. В обеих работах достигнуто улучшение свойств GaAs, в частности снижена степень компенсации выращенного материала.

Разница, однако, состоит в том, что в работе [10] снижение компенсации в GaAs создается при увеличении концентрации фоновых доноров (N_d) и снижении концентрации фоновых акцепторов (N_a), в нашем случае эффект достигается при одновременном уменьшении N_d и N_a за счет большего изменения акцепторного фона.

Таким образом, представленные результаты показывают, что переходный элемент VII группы — рений как легирующая примесь оказывает весьма сильное влияние на свойства арсенида галлия; не являясь при этом полным аналогом ИВП, рений улучшает свойства материала и не создает в нем глубоких примесных центров подобно другим переходным элементам в GaAs.

Эффект очистки ЭС твердых растворов InGaAs, легированных рением, наблюдался нами ранее [11], что в значительной мере стимулировало данную работу.

Авторы признательны В. В. Россину, Т. В. Россиной, М. Н. Степановой за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Омельяновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 190 с.
- [2] Воронина Т. И., Лагунова Т. С., Саморуков Б. Е., Стругов Н. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 147—150.
- [3] Соловьева Е. В., Рытова Н. С., Мильвидский М. Г., Ганина Н. В. // ФТП. 1984. Т. 15. В. 11. С. 2141—2146.
- [4] Laaew C. B., Miner C., Emmerstopfer B. et al. // Canad. J. Phys. 1985. V. 63. N 6. P. 664—669.
- [5] Heim H., Hiessinger P. // Phys. St. Sol. 1974. V. 66. N 2. P. 461—476.
- [6] Жилиев Ю. В., Маркьян Г. Р., Россин В. В., Россина Т. В., Травников В. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 9. С. 2688—2695.
- [7] Morkoc H., Eastman L. F., Woodard D. // Thin Sol. Films. 1980. V. 71. N 3. P. 245—248.

² В дальнейшем интересно изучить возможность образования под действием рения комплексов типа ($V_{Ga}-Re^{n+}$) и ($V_{As}-Re^{m+}$) и их зарядовое состояние; здесь n и m обозначают заряды иона, а V_{Ga} , V_{As} — вакансии галлия и мышьяка в кристалле.

- [8] Bose S. S., Kim M. H., Stillman G. E. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 11. P. 980—982.
- [9] Якушева Н. А., Сикорская Г. В., Созинов В. Н. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1985. Т. 21. В. 4. С. 534—536.
- [10] Бирюлин Ю. Ф., Ганина Н. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 6. С. 1104—1106.
- [11] Андреев В. М., Зимогорова Н. С., Карлина Л. Б., Никитин Л. П., Устинов В. М., Васильев А. М. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 4. С. 612—615.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 05.09.1989
Принята к печати 26.02.1990