

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ In И Sb НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПЛЕКСОВ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ p -GaAs : Ge

Журавлев К. С., Катков А. В.

Изучено влияние изовалентного легирования In и Sb на концентрацию комплексов, ответственных за длинноволновые полосы ФЛ ($h\nu_c \approx 1.3$, $h\nu_D \approx 1.2$ эВ), в сильно легированном p -GaAs : Ge. Показано, что концентрация обоих комплексов увеличивается при легировании индием; при легировании сурьмой концентрация комплекса C практически не изменяется, а концентрация комплекса D увеличивается с ростом содержания сурьмы в слоях.

Легирование арсенида галлия изовалентными примесями (ИВП) существенным образом влияет на концентрацию глубоких уровней и эффективность излучательной рекомбинации в слоях, полученных методом жидкофазной эпитаксии [1-3], эпитаксией из металлоорганических соединений [4], молекулярно-лучевой эпитаксией [5, 6]. Это влияние, очевидно, связано с изменением концентрации точечных дефектов в слоях GaAs при легировании ИВП [4, 7-11].

В наших предыдущих работах [12, 13] было показано, что в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) эпитаксиального p -GaAs : Ge при $p > 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ появляются длинноволновые полосы с энергиями максимума $h\nu = 1.32$ и 1.19 эВ, которые связаны с комплексами легирующей примеси и точечных дефектов арсенида галлия. При достаточно большой концентрации

№ образца	$x_{Sb}, \%$	$x'_{Ge}, \text{ ат}\%$	$p, \text{ см}^{-3}$	№ образца	$x_{In}, \%$	$x'_{Ge}, \text{ ат}\%$	$p, \text{ см}^{-3}$
MH10	0	0.013	$3.6 \cdot 10^{18}$	MH12	0	0.055	$1.1 \cdot 10^{19}$
АЛ1	0.6	0.01	$2.1 \cdot 10^{18}$	АЛ8	0.9	0.048	$9.0 \cdot 10^{18}$
АЛ2	0.9	0.01	$4.2 \cdot 10^{18}$	АЛ7	2.2	0.049	$8.5 \cdot 10^{18}$
АЛ3	1.8	0.007	$1.5 \cdot 10^{18}$	АЛ6	3.6	0.049	$7.2 \cdot 10^{18}$
АЛ4	3.8	0.008	$4.4 \cdot 10^{18}$	АЛ5	5.0	0.051	$4.7 \cdot 10^{18}$
MH19	0	0.1	$2.0 \cdot 10^{19}$				
АН178	0.8	0.1	$2.5 \cdot 10^{19}$				
АН177	1.6	0.1	$2.7 \cdot 10^{19}$				
АН176	2.4	0.1	$7.0 \cdot 10^{19}$				
АН175	3.2	0.1	$5.0 \cdot 10^{19}$				

эти комплексы оказывают значительное влияние на электрические и люминесцентные характеристики p -GaAs : Ge [14], поэтому представляет интерес изучение возможности управления концентрацией этих комплексов в эпитаксиальном p -GaAs : Ge с помощью дополнительного легирования изовалентными примесями.

Слой p -GaAs : Ge выращивались методом жидкофазной эпитаксии из раствора галлия на подложках полужизолирующего GaAs ориентации (100). Раствор-расплав охлаждался от 780 до 760 °С со скоростью 1 град/мин. Концентрация свободных носителей определялась из измерений коэффициента Холла методом Ван-дер-Пау. Концентрация ИВП ($x_{ИВП}$) в слоях оценивалась по кривым

солидуса, приведенным в работах [15, 16], и по энергии максимума полосы зона-акцепторной рекомбинации. Параметры слоев даны в таблице. Плотность дислокаций в слое с $x_{Sb}=5$ равнялась $\approx 10^6$, в слое с $X_{In}=3.8\%$ — $5 \cdot 10^5$ см $^{-2}$, а в остальных слоях не превышала $5 \cdot 10^4$ см $^{-2}$. Интегральная фотолюминесценция в исследованных слоях практически не зависела от концентрации ИВП, что согласуется с данными работы [17].

Стационарная фотолюминесценция (ФЛ) измерялась на установке, описанной в работе [11], при температуре жидкого азота. Для возбуждения ФЛ использовался He—Ne-лазер с длиной волны $\lambda=632.8$ нм, плотность возбуждения равнялась 30 Вт/см 2 .

На рис. 1 приведены спектры ФЛ *p*-GaAs : Ge с близкой концентрацией дырок без ИВП, а также легированных индием и сурьмой. В спектрах присут-

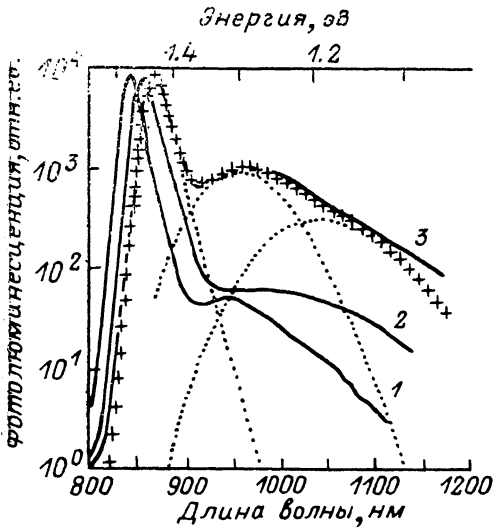


Рис. 1. Спектры ФЛ *p*-GaAs : Ge.
1 — без ИВП, 2 — $x_{Sb}=0.9\%$, 3 — $x_{In}=5\%$.
 $p \cdot 10^{18}$, см $^{-3}$: 1 — 3.6, 2 — 4.2, 3 — 4.7.

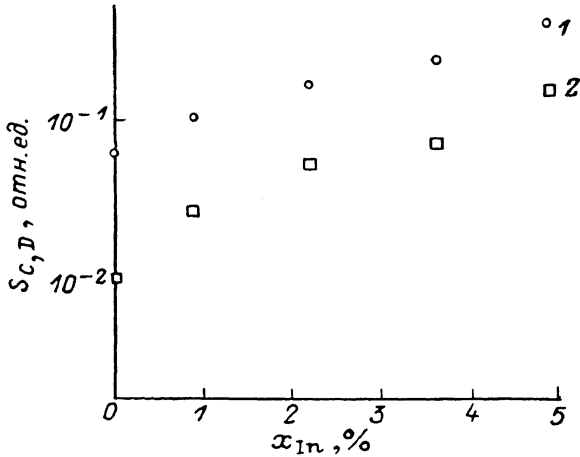


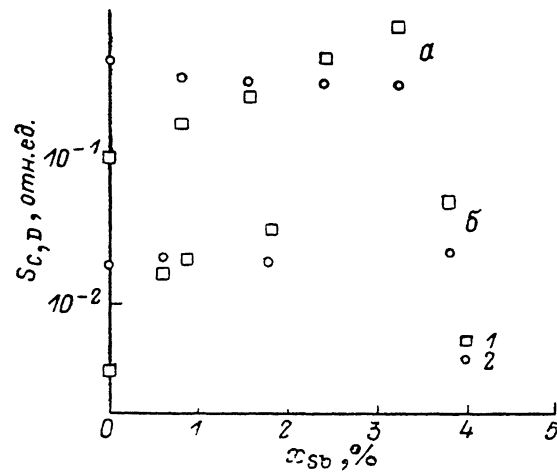
Рис. 2. Зависимость величин $S_{C, D}$ от концентрации индия в разных слоях.
1 — S_C , 2 — S_D .

ствуют три полосы: полоса зона-акцепторной рекомбинации (*B*) и полосы *C* и *D*, обусловленные рекомбинацией через уровни комплексов легирующей примеси и точечных дефектов [13]. Из рис. 1 видно, что при легировании ИВП полоса *B* смещается в длинноволновую сторону из-за уменьшения ширины запрещенной зоны. Полосы *C* и *D* сильно перекрываются и имеют близкую интенсивность, поэтому их энергетическое положение определяется с большой погрешностью и из-за этого не удалось получить зависимость энергии максимума этих полос от содержания ИВП в слоях.

Кроме того, из рис. 1 видно, что при легировании ИВП изменяется интенсивность длинноволновых полос ФЛ, что, очевидно, обусловлено изменением концентрации комплексов. Для определения зависимости интенсивностей полос *C* и *D* от концентрации ИВП спектры ФЛ были представлены в виде суммы трех полос по методике, описанной в [12]. Спектры ФЛ хорошо аппроксимируются суммой полосы *B* и двух гауссовых полос с параметрами $\hbar\omega_C=1.30 \pm 0.02$ эВ, $\sigma_C=55 \pm 3$ мэВ и $\hbar\omega_D=1.18 \pm 0.02$ эВ, $\sigma_D=64 \pm 4$ мэВ. Ширина полос *C* и *D* несколько увеличивается при легировании ИВП, что может быть связано с флуктуациями ширины запрещенной зоны [18], а также с изменением параметров глубоких центров при попадании ИВП в ближайшее окружение комплекса [19]. Отношение интегральных интенсивностей полос *C* и *D* ($I_{C, D}$) к интегральной интенсивности полосы *B* (I_B) $S_{C, D}=I_{C, D}/I_B$ при условии, что доля неравновесных носителей, рекомбинирующих через уровни комплексов, пропорциональна концентрации комплексов и термический выброс носителей с уровней комплексов достаточно мал, пропорционально отношению концентраций центров рекомбинации [13].

$$S_{C,D} = a \frac{N_{C,D}}{N_B},$$

здесь $N_{C,D}$ — концентрация комплексов C и D , N_B — концентрация мелких акцепторов, a — множитель, зависящий от сечений захвата носителей на центры рекомбинации, который не может быть определен из имеющихся данных. В дальнейшем мы полагаем, что этот множитель зависит от концентрации ИВП в меньшей степени, чем концентрация комплексов, что, по-видимому, справедливо при малом содержании ИВП в слоях [20]. Для выполнения вышеизложенных условий измерения спектров ФЛ проводились при достаточно низком уровне возбуждения, для которого интенсивность полос ФЛ пропорциональна интенсивности возбуждения. В дальнейшем мы будем анализировать зависи-



мость величины $S_{C,D}$ от концентрации ИВП в слоях.

На рис. 2 приведены зависимости величин $S_{C,D}$ от концентрации индия в слоях. Из рисунка видно, что с увеличением x_{In} интенсивность полос C и D возрастает, причем интенсивность полосы D увеличивается быстрее, чем интенсивность полосы C . По-

Рис. 3. Зависимость величин $S_{C,D}$ от концентрации сурьмы в разных слоях. $a - x_{Ge}^I = 0.1$, $б - x_{Ge}^I = 0.01$ ат%; 1 — S_C , 2 — S_D .

скольку концентрация акцепторного германия при этом не изменяется [21], это свидетельствует об увеличении относительной концентрации комплексов C и D . На рис. 3 показаны зависимости величин $S_{C,D}$ от концентрации сурьмы в слоях для двух серий слоев, полученных из расплавов с разным содержанием германия в жидкой фазе $x_{Ge}^I \cong 0.01$ и 0.1 ат%. Из этого рисунка видно, что интенсивность полосы C практически не зависит от x_{Sb} , а интенсивность полосы D увеличивается с ростом x_{Sb} . Концентрация акцепторного германия, как видно из таблицы, с ростом x_{Sb} несколько увеличивается.

В работе [13] было предположено, что в состав комплекса C входят пара атомов германия в соседних узлах решетки GaAs и вакансии мышьяка (V_{As}), а в состав комплекса D — тоже пара атомов германия и междоузельный мышьяк (As_i) или мышьяк на месте галлия (As_{Ga}). В литературе рассматриваются три основных механизма влияния ИВП на концентрации точечных дефектов GaAs. Авторы работ [7, 8] предположили, что введение ИВП приводит к изменению концентрации вакансий в кристалле в процессе охлаждения его от температуры выращивания за счет твердотельного взаимодействия вакансий с ИВП. В работах [9, 10] обсуждался механизм изменения концентрации точечных дефектов в процессе роста GaAs вследствие сдвига гетерогенного равновесия при легировании ИВП. Кроме того, изменение концентрации точечных дефектов может быть обусловлено изменением энергии их образования при вхождении ИВП в GaAs [11]. Первый механизм, по-видимому, может иметь место при выращивании кристаллов, однако существуют экспериментальные результаты по влиянию ИВП на электрофизические свойства кристаллов GaAs: Ge, которые не объясняются в рамках этой модели [22]. Мы полагаем, что полученные в нашей работе зависимости концентрации комплексов от концентрации ИВП могут быть объяснены совокупным действием второго и третьего механизмов.

Зависимости $S_{C,D}$ (x_{In}), вероятно, связаны с тем, что с увеличением доли индия в растворителе увеличивается растворимость мышьяка в жидкой фазе [23], вследствие чего состав GaAs сдвигается в сторону избытка мышьяка, увеличивается концентрация вакансий галлия и, следовательно, донорного германия.

(Ge_{Ga}), что и приводит к увеличению концентрации обоих комплексов. Необходимо отметить, что возрастание концентрации комплексов C и D мы наблюдали в слоях $p\text{-GaAs} : \text{Ge}$, выращенных из $\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x$ -расплава с увеличением содержания висмута в растворителе, что, очевидно, также обусловлено прежде всего возрастанием концентрации донорного германия [24]. Увеличение концентрации комплекса D по сравнению с концентрацией комплекса C связано с тем, что в состав комплекса D , как мы полагаем, входит As_i или As_{Ga} , т. е. точечные дефекты, концентрация которых также увеличивается с ростом концентрации индия [10].

В работе [23] было показано, что коэффициент распределения сурьмы почти на порядок больше, чем коэффициент распределения индия, и при малых содержаниях сурьмы активность мышьяка в жидкой фазе уменьшается незначительно. Поэтому в данном случае на концентрацию комплексов влияние оказывает не только изменение термодинамического равновесия в системе раствор—кристалл, но и изменение энергии образования точечных дефектов. Изменение концентрации комплекса D при легировании сурьмой, вероятно, происходит главным образом из-за изменения энергии образования антиструктурных дефектов. Действительно, из расчетов, проведенных в работе [11], следует, что при легировании сурьмой в GaAs увеличивается концентрация As_{Ga} , а концентрация V_{As} изменяется слабо, поведение As_i в этой работе не рассматривалось. Увеличение концентрации акцепторного германия может быть связано с уменьшением растворимости мышьяка либо с изменением коэффициента распределения германия [8]. Необходимо отметить, что легирование Sb позволяет получать слои с высокой концентрацией дырок ($p \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) без ухудшения эффективности излучательной рекомбинации.

Таким образом, в работе методом низкотемпературной фотолюминесценции изучено влияние изовалентных примесей на концентрацию комплексов C и D в эпитаксиальном сильно легированном $p\text{-GaAs} : \text{Ge}$. Показано, что при легировании индием относительные концентрации обоих комплексов возрастают с ростом x_{In} ; при легировании сурьмой относительная концентрация комплекса C практически не зависит от x_{Sb} , а относительная концентрация комплекса D увеличивается с увеличением x_{Sb} . Полученные результаты объяснены в модели, предполагающей изменение концентрации точечных дефектов вследствие сдвига термодинамического равновесия при росте слоев и изменения энергии их образования в слоях, содержащих ИВП.

Список литературы

- [1] Бирюлин Ю. Ф., Ганина Н. В., Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. Ф. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 108—114.
- [2] Beneking H., Larozny P., Emeis N. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 8. P. 828—830.
- [3] Canaleo J. L., Piqueras J. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 6. P. 3422—3426.
- [4] Laurenti J. P., Wolter K., Roentgen P., Seibert K., Kurt H. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 9. P. 5934—5946.
- [5] Brattacharya P. K., Dhar S., Berger P., Feng-Yuh Juang. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. N 8. P. 470—472.
- [6] Lee M. K., Chiu T. H., Dayem A., Agyekum E. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 26. P. 2653—2655.
- [7] Соловьева Е. В., Рытова Н. С., Мильвидский М. Г., Ганина Н. В. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 11. С. 2141—2146.
- [8] Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г., Ганина Н. В. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 10. С. 1810—1815.
- [9] Bolkhovitjahov Yu. B., Bolkhovitjanova R. I. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 37. P. K193—K195.
- [10] Акчурин Р. X. // Кристаллография. 1989. Т. 34. В. 2. С. 520—523.
- [11] Blom C. M., Woodall J. M. // J. Electron. Mat. 1988. V. 17. N 5. P. 391—396.
- [12] Журавлев К. С., Терехов А. С., Якушева Н. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 5. С. 777—779.
- [13] Журавлев К. С., Чикичев С. П., Штаске Р., Якушева Н. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 9. С. 1645—1649.
- [14] Журавлев К. С., Морозов Б. В., Терехов А. С., Якушева Н. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 4. С. 702—705.
- [15] Nahory R. E., Pollack M. A., De Winter J. C., Williams K. M. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N 4. P. 1607—1614.
- [16] Паниш М. Б., Илгемс М. Материалы для оптоэлектроники. М., 1976. 379 с.

- [17] Бпрюлин Ю. Ф., Каряев В. Н., Новикова И. Ю., Полянская Т. А., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. Ф. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 11. С. 2288—2291.
- [18] Shubert E. F., Gobel E. O., Horichoshi Y., Ploog K., Queisser H. J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 2. P. 813—820.
- [19] Принц В. Я., Хайри Е. Х., Самойлов В. А., Болховитянов Ю. Б. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 8. С. 1392—1395.
- [20] Принц В. Я., Кулагин С. А., Майор В. И. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 12. С. 2130—2135.
- [21] Bolkhovitjanov Yu. B., Bolkhovitjanova R. I., Marchenko N. E., Morozov B. V. // Phys. St. Sol. (a). 1975. V. 31. P. 293—300.
- [22] Кривов М. А., Малисова Е. В., Никифорова М. П., Стариков А. Н., Хлудков С. С., Григорьев Ю. А., Егорова О. Л., Освенский В. Б. // Изв. вузов СССР. Физика. 1987. № 9. С. 3—8.
- [23] Chen J. F., Wie C. R. // J. Electron. Mater. 1989. V. 18. N 5. P. 399—406.
- [24] Журавлев К. С., Якушева Н. А. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 5. С. 829—835.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Получена 28.04.1990
Принята к печати 10.09.1990