

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЗКОЗОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ GaInSbAs : Mn

Воронина Т. И., Лагунова Т. С., Михайлова М. П.,  
 Сиповская М. А., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П.

Исследованы электрические свойства (электропроводность, коэффициент Холла и подвижность) и фотоэлектрические свойства как нелегированных, так и легированных марганцем узкозонных твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y$  ( $0.76 < x < 1$ ).

Обнаружен уровень  $E_D = E_c - (0.09 - 0.1)$  эВ, который отождествляется со структурным дефектом. Легирование марганцем приводит к возникновению мелкого водородоподобного акцепторного центра с энергией активации  $E_A \approx 0.025$  эВ и позволяет перекомпенсировать исходный материал и получить слои  $p$ -типа с концентрацией дырок  $p = 10^{16} - 10^{19}$  см $^{-3}$ . Определен коэффициент сегрегации марганца  $k_{Mn} = 0.06 - 0.08$ .

В твердых растворах, изопериодных к GaSb и InAs, экспериментально определены значения ширины запрещенной зоны. Установлено, что  $E_g$  практически не зависит от состава твердого раствора в интервале значений  $0.76 < x < 1$ .

Твердые растворы  $Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y$  перекрывают обширный спектральный диапазон от 1.8 до 4.5 мкм и могут быть получены изопериодными как с подложками GaSb, так и InAs [1-3]. Отличительной особенностью таких растворов является наличие большой области несмешиваемости в интервале составов  $0.76 > x > 0.25$ , что фактически означает возможность получения таких растворов в узком интервале составов, прилегающих либо к GaSb ( $0 < x < 0.25$ ), либо к InAs ( $0.76 < x < 1$ ).

В наших работах [4, 5] были подробно исследованы электрические и фотоэлектрические свойства широкозонных твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y$  в области составов, прилегающих к GaSb ( $0 < x < 0.22$ ). Было показано, что специально не легированные слои имели  $p$ -тип проводимости, оставаясь аналогами  $p$ -GaSb, в которых ширина запрещенной зоны  $E_g$  изменялась в интервале 0.8—0.56 эВ. Эти твердые растворы успешно применяются для изготовления лазеров, фотоприемников и лавинных фотодиодов [6-8].

В данной работе впервые изучаются электрические и фотоэлектрические свойства узкозонных твердых растворов  $Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y$ , обогащенных InAs ( $0.76 < x < 1$ ). Такие твердые растворы интересны тем, что на их основе могут быть получены так называемые «разъединенные» гетеропереходы II типа, обладающие рядом уникальных электрических и фотоэлектрических свойств [9, 10]. На основе узкозонных растворов GaInSbAs с составами, близкими к InAs, могут быть также созданы фотоприемники для диапазона 2—5 мкм, актуального для задач экологии и охраны окружающей среды.

Были исследованы электропроводность  $\sigma$ , коэффициент Холла  $R$ , термоэдс  $\alpha$ , фотопроводимость  $\Delta\sigma = \sigma_c - \sigma_d$  при температурах 77—300 К (в некоторых образцах и при  $T = 4.2$  К) в нелегированных и легированных марганцем слоях GaInSbAs. Слои были получены методом жидкостной эпитаксии при  $T = 550$  °С на различных подложках: изопериодные GaSb — на подложках  $n$ -GaSb : Те и  $p$ -GaSb и изопериодные InAs — на  $n$ -InAs. Толщина пленок составляла 5—6 мкм. На границе пленки  $n$ -GaInSbAs и подложки в случае  $n$ -GaSb : Те существовал большой потенциальный барьер [10], и измерения электрических

параметров были возможны вплоть до комнатной температуры. В случае подложек  $p$ -GaSb и  $n$ -InAs высота барьера была значительно ниже, поэтому сведения об электрических параметрах можно было получить лишь по термоэдс  $\alpha$  [по полученной нами градуировочной кривой  $\alpha = f(n, p)$ ] или при низкой температуре ( $T < 10$  K), когда носители тока в подложке  $p$ -GaSb вымораживались [11].

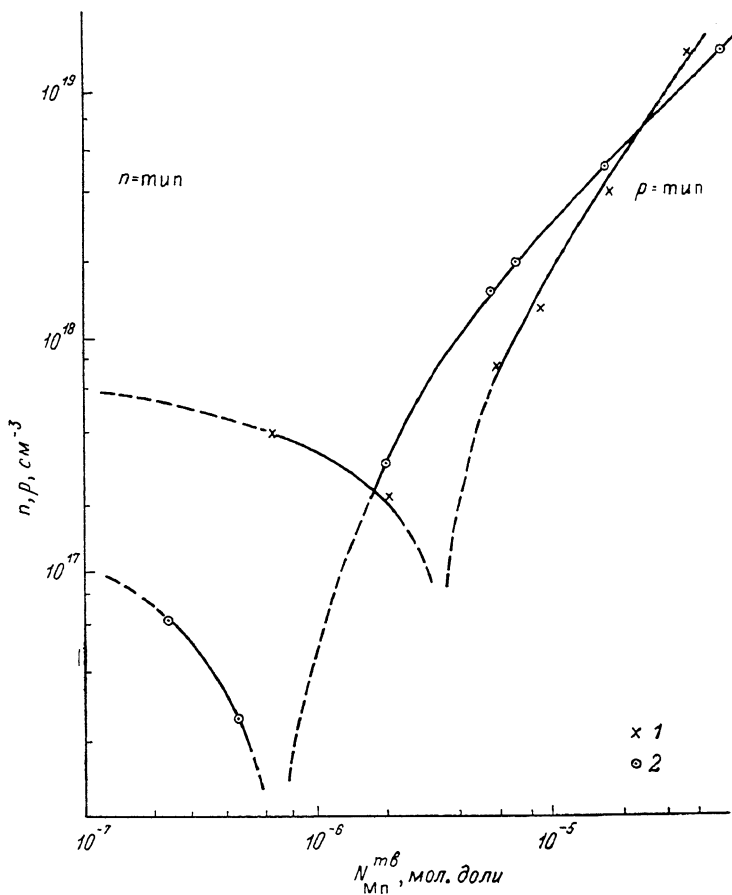


Рис. 1. Концентрация электронов  $n$  и дырок  $p$  в зависимости от мольной доли введенного марганца для образцов, выращенных на различных подложках.

1 — подложка  $n$ -GaSb : Te, 2 — подложка  $p$ -GaSb.

Проведенные измерения показали, что специально не легированные слои в отличие от широкозонных слоев GaInSbAs имели всегда  $n$ -тип проводимости. Для получения материала  $p$ -типа в качестве примеси наиболее перспективной оказалась примесь марганца, так как другие примеси или плохо растворяются в этих твердых растворах (например, кадмий) или сильно диффундируют в подложку (например, цинк). Легирование марганцем приводит к уменьшению концентрации электронов и переходу к  $p$ -типу проводимости (рис. 1). Концентрация носителей тока в нелегированном материале сильно зависела от материала подложки: в образцах на подложках  $n$ -GaSb : Te наблюдались более высокие значения концентрации электронов ( $n \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), в то время как на подложках  $p$ -GaSb и  $n$ -InAs концентрация электронов была на 1—2 порядка ниже ( $n \approx 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Инверсия знака коэффициента Холла (переход из  $n$ - в  $p$ -тип) в образцах на подложках  $n$ -GaSb : Te происходит при более высоких концентрациях Mn (рис. 1). Эти результаты можно объяснить увеличением концентрации электронов за счет диффузии Te из подложки аналогично широкозонным слоям  $p$ -GaInSbAs, выращенным на подложках  $n$ -GaSb : Te [4, 5].

№ образца	Подложка	$N_{Mn}^{7p}$ , мол. доли	$T = 77 \text{ K}$		$N_D$ , $\text{см}^{-3}$	$N_A$ , $\text{см}^{-3}$	$N_A^{MB}$ , $\text{см}^{-3}$	$K = \frac{N_A(A)}{N_D(A)}$
			$n, p, \text{см}^{-3}$	$u, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$				
1n	<i>n</i> -GaSb : Te	—	$5.6 \cdot 10^{17}$	3700	$10^{18}$	$4.4 \cdot 10^{17}$	—	0.44
2n	»	$6.6 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{17}$	2270	$10^{18}$	$6 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{17}$	0.60
3n	»	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{17}$	890	$10^{18}$	$7.8 \cdot 10^{17}$	$3.4 \cdot 10^{17}$	0.78
4p	»	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{17}$	20	$10^{18}$	$1.7 \cdot 10^{18}$	$1.3 \cdot 10^{18}$	0.60
5p	»	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{18}$	59	$10^{18}$	$2.3 \cdot 10^{18}$	$1.8 \cdot 10^{18}$	0.55
6p	»	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{18}$	60	$10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$4.5 \cdot 10^{18}$	0.20
7p	»	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{19}$	50	$10^{18}$	$2 \cdot 10^{19}$	$1.95 \cdot 10^{19}$	0.05
8p	<i>p</i> -GaSb	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{17}$	100	$2 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^{17}$	0.40
9p	<i>n</i> -InAs	$6.6 \cdot 10^{-7}$	$10^{18}$	200	$5 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$	0.80

На рис. 2, а представлена зависимость коэффициента Холла от обратной температуры для серии образцов *n*- и *p*-типа, выращенных на подложках *n*-GaSb : Te (характеристики образцов даны в таблице.) В исходном нелегированном образце

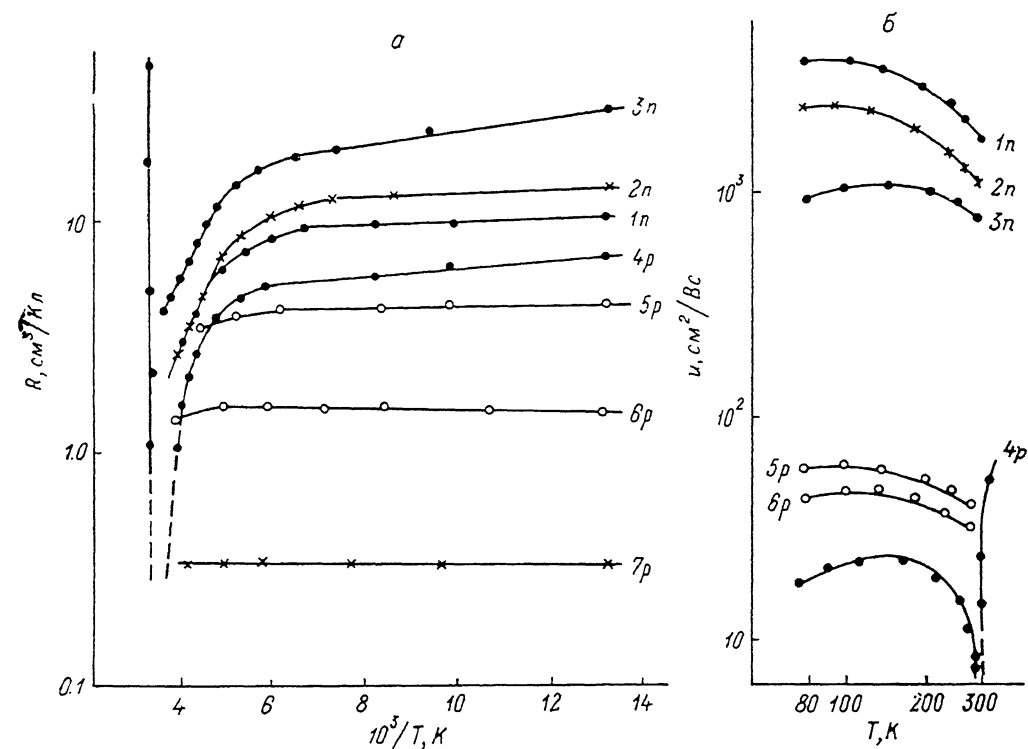


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла (а) и подвижности (б) для образцов с различным уровнем легирования Mn, выращенных на подложке *n*-GaSb : Te.

Нумерация кривых соответствует номерам образцов в таблице.

ванном образце 1n коэффициент Холла при  $T < 200 \text{ K}$  практически не зависит от температуры, а при  $T > 200 \text{ K}$  в зависимости  $R(1/T)$  четко проявляется наклон с энергией активации  $E_D \approx 0.09 \text{ эВ}$ . При слабом легировании Mn в образцах *n*-типа (образцы 2n и 3n) в области низких температур появляется небольшой наклон  $R(1/T)$  ( $E_D \leq 0.005 \text{ эВ}$ ), а при  $T > 200 \text{ K}$  наклон с энергией активации  $E_D \approx 0.09 \text{ эВ}$  сохраняется. При более высоком уровне легирования Mn в образцах *p*-типа с концентрацией дырок  $p > 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (образцы 5p, 6p, 7p) коэффициент Холла практически не зависит от температуры, а в образцах с концентрацией дырок  $p < 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (образец 4p) при низких температурах наблюдается небольшой наклон  $R(1/T)$  с энергией активации  $E_A \approx 0.004 \text{ эВ}$  и вблизи комнатной температуры — переход к собственной проводимости.

Независимость коэффициента Холла от температуры объясняется большой концентрацией носителей тока и вырождением электронно-дырочного газа. Слабый наклон в температурной зависимости  $R$  ( $1/T$ ) обусловлен активационными процессами вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны, что определяется высокой степенью компенсации примесей в этих образцах (см. таблицу). При этом в материале  $n$ -типа найденный уровень (образцы  $2n$ ,  $3n$ ) связан с атомами Те, а в материале  $p$ -типа, возможно, — с примесью Mn [наблюдаемая при этом  $E_A \approx 0.004$  эВ (образец  $4p$ )]. Донорный уровень  $E_{D_1} \approx 0.09$  эВ, выявленный как в нелегированных, так и в легированных образцах, вероятно, связан со структурным дефектом, присущим данному твердому раствору.

Температурная зависимость подвижности (рис. 2, б) в материале  $n$ - и  $p$ -типа при

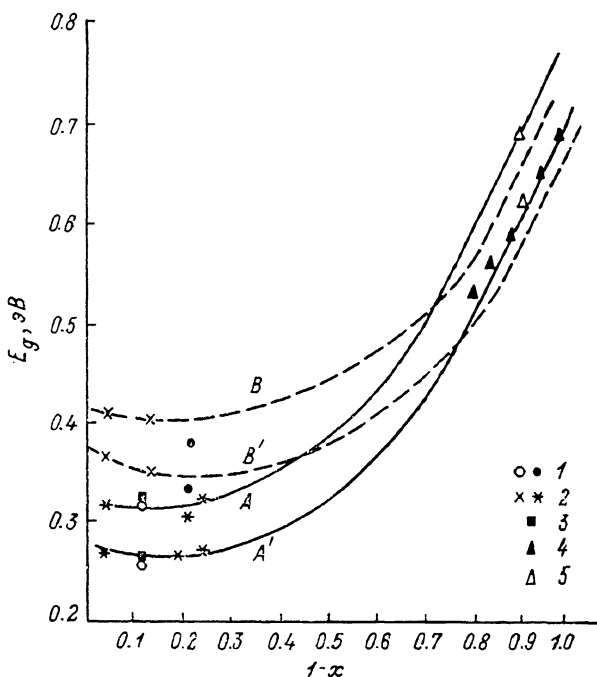


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора GaInSbAs, изопериодного к GaSb (кривые A, A') и InAs (кривые B, B').

Линии — расчетные данные [2]: A, B — 77 К; A', B' — 300 К. Точки — экспериментальные данные: 1—3 — наши данные; 1 — из спектра фотопроводимости, 2 — из фотолюминесценции, 3 — из спектра фотогальванических структур, 4 — данные [2], 5 — данные [6].

$T < 200$  К определяется рассеянием на ионах примеси  $u_I$  и колебаниях решетки  $u_P$  ( $\frac{1}{u} = \frac{1}{u_I} + \frac{1}{u_P}$ ). Величина подвижности сильно зависит от концентрации введенного марганца, который встраивается как акцепторная примесь. Полная концентрация ионов примеси  $N_I$ , концентрация доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A$  в исходном нелегированном материале определялись из ионной составляющей подвижности  $u_I$  с помощью формулы для вырожденного электронно-дырочного газа:

$$u_I = 0.2x^2 \left( \frac{m_0}{m_n^*} \right)^2 \frac{n}{N_I \left[ \ln(1+b) - \frac{b}{b+1} \right]}, \quad b = 5.1 \cdot 10^{-8} x \frac{m_0}{m_n^*} n^{1/2}$$

( $x=14.3$  — диэлектрическая проницаемость,  $m_n^*=0.03m_0$  — эффективная масса электронов) и соотношений  $N_I=N_A^0+N_D$ ,  $n=N_D-N_A^0$ .

Число акцепторов  $N_A^{Mn}$ , введенных марганцем, определяется как изменение концентрации носителей тока  $n' = N_D - N_A^0 - N_A^{Mn}$  или  $p' = N_A^0 + N_A^{Mn} - N_D$ . Зависимость  $N_A^{Mn}$  от уровня легирования Mn дана в таблице. Здесь же даны полная концентрация акцепторов  $N_A = N_A^0 + N_A^{Mn}$  и степень компенсации примесей  $K = \frac{N_{D(A)}}{N_{A(D)}}$ .

Эти результаты позволили определить коэффициент сегрегации марганца в исследуемом твердом растворе  $k_{Mn} = \frac{N_{Mn}^{TB}}{N_{Mn}^{*TB}}$ . Концентрация Mn в твердой фазе  $N_{Mn}^{TB} = N_A^{Mn}$ . Концентрация Mn в жидкой фазе рассчитывалась по стандартной формуле  $N_{Mn}^{*TB} = \frac{N}{V}$ , где  $N$  — число атомов Mn в навеске,  $V$  — объем исходных

компонентов шихты. Полученные значения  $k_{Mn} = \frac{N_{Mn}^{TB}}{N_{Mn}^{30}}$  изменяются в пределах 0.06—0.08.

С целью уточнения энергетической структуры запрещенной зоны узкозонных твердых растворов были исследованы их фотоэлектрические свойства, а именно фотопроводимость и фотолюминесценция легированных марганцем

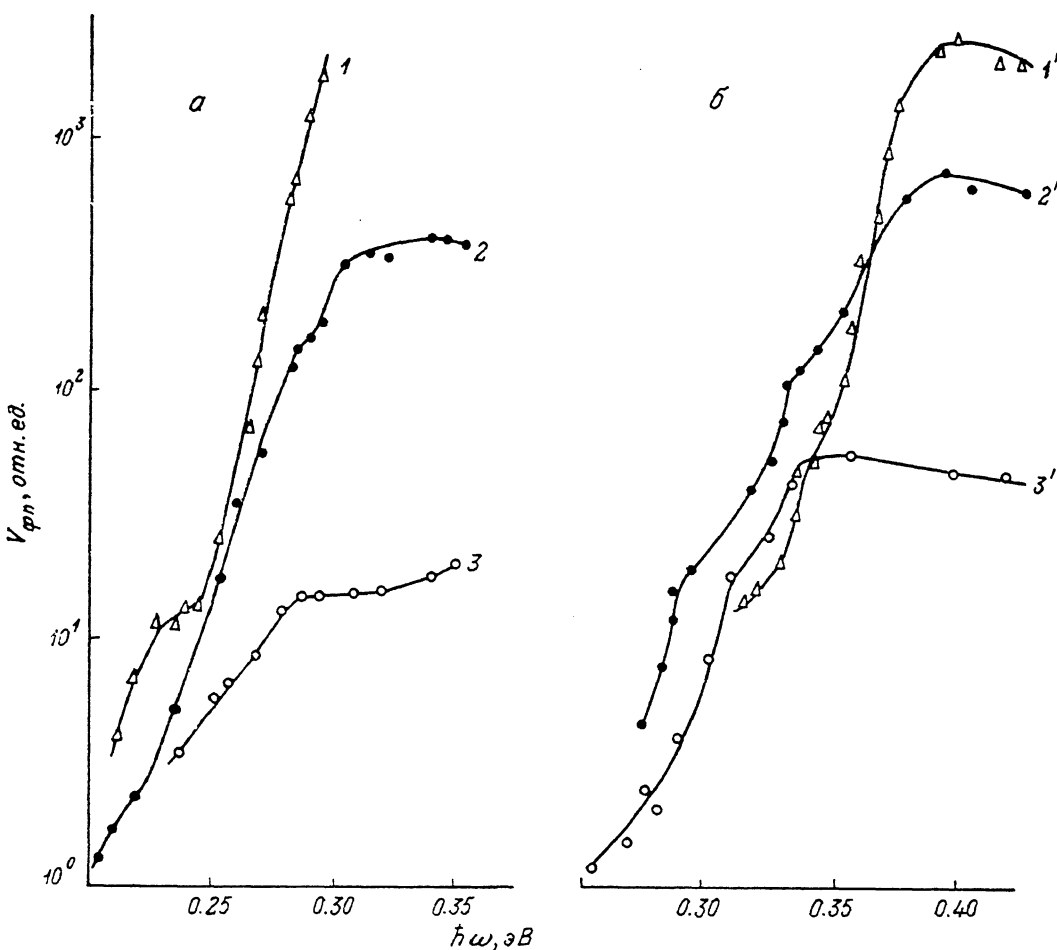


Рис. 4. Спектральные зависимости фотопроводимости для образцов 8p (а) и 9p (б) при различных температурах.

Кривые при  $T$ , К: 1, 1' — 77, 2 — 120, 2' — 160, 3, 3' — 230.

эпитаксиальных слоев  $Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y$  различного состава ( $0.76 < x < 1$ ), выращенных на подложках InAs и GaSb, а также спектральные зависимости фототока данных структур на основе таких растворов. Фотопроводимость исследовалась с помощью спектрометра ИКС-12 с использованием призмы NaCl.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по зависимости ширины запрещенной зоны от состава, полученные указанными выше методами, и теоретические кривые для твердого раствора GaInSbAs, изопериодного с подложками GaSb (сплошные линии) и с InAs (штриховые). Расчетные данные взяты из работы [2] и получены по эмпирической формуле, которая может быть использована на линии составов, изопериодных как к GaSb, так и к InAs:

$$E_g = E_{g_{GaSb}}(1-x)(1-y) + E_{g_{GaAs}}(1-x)y + E_{g_{InAs}}xy + \\ + E_{g_{InSb}}x(1-y) + x(1-x)[(1-y)C_{GaInSb} + yC_{GaInAs}] +$$

$$+ y(1-y)[(1-x)C_{\text{GaAsSb}} + xC_{\text{InAsSb}}],$$

где  $C_{\text{InAsSb}} = -0.58$ ,  $C_{\text{GaAsSb}} = -1.2$ ,  $C_{\text{GaInAs}} = -0.436$ ,  $C_{\text{GaInSb}} = -0.415$ .

Экспериментально определенные нами  $E_g$  довольно хорошо согласуются с расчетными данными как при 300, так и при 77 К. На этом же графике для иллюстрации представлены также экспериментальные зависимости  $E_g$  от состава для более широкозонных твердых растворов, взятые из работ [2, 6].

На рис. 4 представлены спектральные характеристики фотопроводимости для двух образцов, выращенных на различных подложках и различающихся концентрациями носителей тока:  $8p$  — на подложке  $p$ -GaSb с концентрацией дырок  $p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (рис. 4, а) и  $9p$  — на подложке  $n$ -InAs с концентрацией дырок  $p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (рис. 4, б). Ширина запрещенной зоны  $E_g$  при 77 К, определенная по полуспаду длинноволнового края собственной фотопроводимости, составляет в этих образцах 0.319 (образец  $8p$ ) и 0.375 эВ (образец  $9p$ ). Соответственно коэффициент температурного изменения ширины запрещенной зоны составляет  $3.2 \cdot 10^{-4}$  и  $2.6 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, полученными из исследований фотоэлектрических свойств диодных структур при температурах 300 и 77 К.

Рассмотрим теперь фотопроводимость в примесной области спектра.ход примесной фотопроводимости при изменении энергии кванта  $\hbar\omega$  позволил найти положение энергетических уровней в запрещенной зоне. В образце  $8p$  (рис. 4, а) на кривых, относящихся к различным температурам, в области  $\hbar\omega = 0.21 - 0.23$  эВ наблюдается максимум. Фотоответ в этой области спектра, по-видимому, связан с возбуждением электронов из валентной зоны на уровень  $E_{D_1} = (0.09 - 0.1)$  эВ, расположенный в верхней половине запрещенной зоны, поскольку уровень Ферми в этом дырочном образце находится в непосредственной близости к валентной зоне. Этот же уровень проявляется и в образце  $9p$ , выращенном на подложке  $n$ -InAs: на рис. 4, б отчетливо видны переходы при  $\hbar\omega \approx 0.25$  эВ (кривая  $3'$ ,  $T = 230$  К) и  $0.27 - 0.28$  эВ (кривая  $2'$ ,  $T = 120$  К). Из температурных зависимостей коэффициента Холла в эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках  $n$ -GaSb: Te при  $T > 200$  К, были определены донорные уровни с такими же значениями энергии активации. Поскольку энергетическое положение уровня  $E_{D_1} = (0.09 - 0.1)$  эВ не зависит от материала подложки и от степени легирования марганцем, можно сделать вывод, что он связан с природным структурным дефектом в данном твердом растворе.

Дальнейшее сравнение указанных выше образцов в области примесной фотопроводимости показывает, что в твердых растворах GaInSbAs, выращенных на подложках InAs, характеризующихся более низкой концентрацией носителей тока ( $p = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , образец  $9p$ ), наблюдается еще один максимум, расположенный вблизи края собственного поглощения при  $\hbar\omega = 0.335 - 0.35$  эВ. Появление этого более коротковолнового пика может быть связано с возбуждением электронов с мелкого уровня  $E_A \approx E + 0.025$  эВ, который, по-видимому, связан с примесями Mn (для сравнения: энергетическое положение уровня Mn в InAs  $E_A = 0.028$  эВ [12]). В данном случае Mn, имея два валентных электрона на внешней  $s$ -оболочке, может замещать в решетке GaInSbAs трехвалентный атом, образуя водородоподобный центр. Известно, что энергия активации мелких водородоподобных центров  $E_A$  уменьшается по мере увеличения концентрации примесей по закону [13]:  $E_A = E_0(1 - \alpha N_A^{1/2})$ , где  $E_0 = 13.5 \frac{m^*}{z^2} = 0.027$  эВ,  $\alpha = 10^{-6}$  см. Увеличение концентрации  $N_A$  за счет введенного Mn приводит к уменьшению энергии активации примесей, что и наблюдается экспериментально при исследовании коэффициента Холла (рис. 2, образец  $4p$ ) и фотопроводимости (рис. 4, а, образец  $8p$ ), и к полному перекрытию их с валентной зоной при  $N_A > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (рис. 2, образцы  $6p$ ,  $7p$ ).

Таким образом, в результате проведенных электрических и фотоэлектрических исследований твердых растворов GaInSbAs получены следующие результаты.

1. Во всех исследуемых образцах твердых растворов GaInSbAs независимо от материала подложки и уровня легирования обнаружен уровень с энергией

активации  $E_D = E_c - (0.09 - 0.1)$  эВ, который отождествляется со структурным дефектом материала.

2. Показано, что Mn образует в твердом растворе GaInSbAs водородоподобный акцепторный центр с энергией активации  $E_1 = 0.025$  эВ.

3. Легирование Mn позволяет перекомпенсировать исходный материал и получить слои  $p$ -типа с концентрацией дырок  $p = 10^{16} - 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Коэффициент сегрегации Mn равен 0.06—0.08.

4. В твердых растворах GaInSbAs, изопериодных к GaSb и InAs, определены ширина запрещенной зоны и коэффициент ее температурного изменения. Выявлено удовлетворительное согласие полученных экспериментальных результатов с расчетными данными по зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора.

#### Список литературы

- [1] Бочкарев А. Э., Долгинов Л. М., Дружинина Л. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1983. Т. 19. В. 1. С. 13—18.
- [2] De Winter J. C., Pollack M. A., Strivastava A. K., Zyskind J. L. // J. Electron. Mater. 1985. V. 4. N 6. P. 729—747.
- [3] Баранов А. Н., Джуртанов Б. Е., Именков А. Н., Рогачев А. А., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 11. С. 664—668.
- [4] Баранов А. Н., Дахно А. Н., Джуртанов Б. Е., Лагунова Т. С., Сиповская М. А., Яковлев Ю. П. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 98—103.
- [5] Баранов А. Н., Воронина Т. И., Дахно А. Н., Джуртанов Б. Е., Лагунова Т. С., Сиповская М. А., Яковлев Ю. П. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 6. С. 997—1000.
- [6] Баранов А. Н., Джуртанов Б. Е., Именков А. Н., Рогачев А. А., Шерняков Ю. Н., Яковлев Ю. П. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 12. С. 2217—2221.
- [7] Андреев И. А., Баранов А. Н., Данильченко В. Г., Афраимов М. А., Мирсагатов М. А., Михайлова М. П., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 21. С. 1314—1315.
- [8] Андреев И. А., Баранов А. Н., Афраимов М. А., Михайлова М. П., Марьянская Н. Н., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 17. С. 71—76.
- [9] Sai-Halasz, Tsu R., Esau L. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 30. N 10. P. 651—654.
- [10] Афраимов М. А., Баранов А. Н., Дмитриев А. П., Михайлова М. П., Сморгачева Ю. П., Тимченко И. Н., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П., Ясневич И. Н. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 8. С. 1397—1406.
- [11] Баранов А. Н., Воронина Т. И., Лагунова Т. С., Тимченко И. Н., Чугуева З. И., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 5. С. 780—786.
- [12] Андрианов Д. Г., Каратаев В. В., Лазарева Г. М., Муравлев Ю. Б., Савельев А. С. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 7. С. 1252—1259.
- [13] Pearson G. Z., Bardeen. // J. Phys. Rev. 1949. V. 75. N 5. P. 865—867.

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

Получена 2.10.1990  
Принята к печати 9.10.1990