

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaSb(Bi) И GaSb(Bi, Sn), ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВИСМУТОВЫХ РАСТВОРОВ

Акчурин Р. Х., Жегалин В. А., Чалдышев В. В.

Проведена количественная оценка изменений в составе ансамбля собственных точечных дефектов в эпитаксиальных слоях GaSb, выращиваемых из висмутовых растворов. Показано, что замена галлиевого растворителя висмутовым при жидкофазной эпитаксии приводит к снижению в антимониде галлия концентрации вакансий сурьмы (V_{Sb}) и «антиструктурных» дефектов типа Ga_{Sb} и возрастанию концентрации вакансий галлия (V_{Ga}). Указанные изменения наиболее существенны при температурах эпитаксии ниже $\sim 450^\circ\text{C}$.

С учетом полученных расчетных данных и уравнения электронейтральности оценено поведение амфотерной примеси олова в эпитаксиальных слоях GaSb, выращенных из висмутовых растворов. Определены концентрации олова, приводящие к инверсии типа проводимости эпитаксиальных слоев. В соответствии с расчетом уровень легирования оловом, необходимый для инверсии, снижается с понижением температуры кристаллизации.

Обсуждаются результаты экспериментальных исследований электрических свойств и низкотемпературных (4.2 К) спектров фотолюминесценции эпитаксиальных слоев GaSb(Bi) и GaSb(Bi, Sn), находящиеся в хорошем согласии с результатами расчетов.

Модифицирующее воздействие, оказываемое на полупроводники при изовалентном легировании, в значительной мере связано с изменением их дефектного состава [1]. В процессах жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) такое воздействие особенно отчетливо может проявляться при низких температурах роста из растворов-расплавов, содержащих в качестве компонента растворителя изовалентный элемент [2,3].

Антимонид галлия является удобным объектом для исследования указанных факторов на свойства полупроводников, так как именно собственные точечные дефекты (СТД) определяют его основные электрофизические характеристики, в частности p -тип проводимости нелегированных кристаллов. Заметного снижения концентрации дырок в GaSb можно добиться при кристаллизации его из растворов-расплавов на основе сурьмы [4], однако высокая температура эвтектики со стороны избытка компонента V^V в системе Ga—Sb ($T_{эвт} = 962\text{ К}$ [5]) ограничивает возможности управления свойствами эпитаксиальных слоев (ЭС) GaSb, получаемых из обогащенных сурьмой растворов-расплавов методом ЖФЭ.

В связи с этим значительный интерес представляет использование в качестве растворителя висмута — элемента, изовалентного сурьме и обладающего малой растворимостью в антимониде галлия. Удобным «индикатором» для выявления изменений в дефектном составе GaSb являются амфотерные примеси, поведение которых весьма отзывчиво к составу ансамбля СТД.

В данной работе выполнена расчетная оценка воздействия температуры кристаллизации и состава раствора-расплава на концентрацию основных типов СТД в GaSb и представлены результаты экспериментальных исследований свойств ЭС GaSb, полученных из висмутовых растворов и легированных оловом.

При расчете в качестве основных типов СТД рассматривались вакансии в двух подрешетках (V_{Ga} и V_{Sb}) и «антиструктурные» дефекты (Ga_{Sb}), с которыми часто связывают «природные» акцепторные центры в GaSb [6]. Принимаемое в ряде работ предположение о преобладающей роли комплексов $[Ga_{Sb}V_{Sb}]$ как основных природных акцепторов не находит убедительного экспериментального подтверждения. Как указано в [7], образование устойчивых комплексов указанного типа маловероятно вследствие действия электростатических сил отталкивания между одноименно заряженными элементарными СТД, входящими в их состав.

В общем случае концентрация СТД описывается выражением

$$[СТД] = N \exp(-\Delta G_{СТД}/kT), \quad (1)$$

где $\Delta G_{СТД}$ — свободная энергия образования дефекта (обычно энтропийным членом пренебрегают и используют значения энтальпии образования $-\Delta H_{СТД}$), N — количество атомов в 1 см^3 кристалла.

При кристаллизации GaSb из растворов-расплавов квазихимические реакции образования СТД и константы их равновесия запишутся:

$$Ga_{(ж.р-р)} = Ga_{Ga} + V_{Sb}, \quad K_2 = [Ga_{Ga}] [V_{Sb}] / a_{Ga}; \quad (2)$$

$$Sb_{(ж.р-р)} = Sb_{Sb} + V_{Ga}, \quad K_3 = [Sb_{Sb}] [V_{Ga}] / a_{Sb}; \quad (3)$$

$$Ga_{(ж.р-р)} = Ga_{Sb} + V_{Ga}, \quad K_4 = [Ga_{Sb}] [V_{Ga}] / a_{Ga}. \quad (4)$$

Выражая концентрацию СТД в ат. долях, из (2)—(4) имеем

$$[V_{Sb}] = 2K_2 a_{Ga}, \quad (5)$$

$$[V_{Ga}] = 2K_3 a_{Sb}, \quad (6)$$

$$[Ga_{Sb}] = 0.5K_4 a_{Ga} / K_3 a_{Sb} = 0.5K_5 a_{Ga} / a_{Sb}. \quad (7)$$

Для связи (5)—(7) с (1) рассматривалась реакция вхождения компонентов в кристаллическую решетку GaSb:

$$Ga_{(ж.р-р)} + Sb_{(ж.р-р)} = Ga_{Ga} + Sb_{Sb}; \quad K_6 = 0.25 / a_{Ga} a_{Sb}. \quad (8)$$

Активности компонентов в растворах-расплавах на основе галлия и висмута рассчитывались на основе модели квазирегулярных растворов. При расчете использовались следующие термодинамические данные: $T_{GaSb}^{пл} = 983 \text{ К}$, $\Delta S_{GaSb}^{пл} = 66.15 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$, параметры взаимодействия в жидкой фазе, Дж/моль: $\alpha_{Ga-Bi} = 8455$, $\alpha_{Bi-Sb} = -1500$, $\alpha_{Ga-Sb} = 15324 - 21.47T$ [5,8,9]; энтальпии образования СТД: $\Delta H_{V_{Ga}} = 1.3 \text{ эВ}$, $\Delta H_{V_{Sb}} = 1.7 \text{ эВ}$ [10]. Значение $\Delta H_{Ga_{Sb}} = 0.85 \text{ эВ}$ принималось из условия соответствия концентрации природных акцепторов экспериментальным данным по электрофизическим свойствам GaSb, полученного при различных температурах. Результаты расчета концентрации СТД в GaSb представлены на рис. 1.

Процессы ионизации СТД можно представить в виде

$$V_{Sb} = V_{Sb}^+ + e + E_D^{(1)}, \quad (9)$$

$$V_{Ga} = V_{Ga}^- + h + E_A^{(1)}, \quad (10)$$

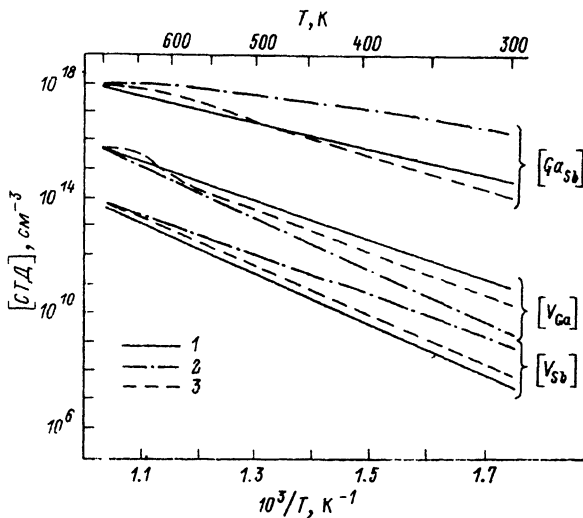


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации СТД в GaSb, рассчитанные по уравнениям (1) — 1 и (5)–(7) — 2, 3 (2 — Ga-растворитель, 3 — Bi-растворитель).

$$Ga_{Sb} = Ga_{Sb}^- + h + E_A^{(2)} \quad (11)$$

$$Ga_{Sb} = Ga_{Sb}^{2-} + 2h + E_A^{(3)} \quad (12)$$

При расчете концентраций электрически активных СТД принимали $E_D^{(1)} = 0.005$; $E_A^{(1)} = 0.055$; $E_A^{(2)} = 0.034$; $E_A^{(3)} = 0.102$ эВ [11]; $m_n^* = 0.049m_0$, $m_p^* = 0.36m_0$ [5]. Расчетные температурные зависимости концентраций электрически активных СТД в GaSb и GaSb(Bi) представлены на рис. 2.

Полученные данные были использованы для оценки поведения амфотерной примеси олова в антимониде галлия, кристаллизующем из висмутовых растворов. С учетом возможности вхождения Sb в обе подрешетки уравнение электронейтральности в общем случае можно записать:

$$[V_{Sb}^+] + [Sn_{Sb}^+] + p = [V_{Ga}^-] + [Ga_{Sb}^-] + 2 [Ga_{Sb}^{2-}] + [Sn_{Sb}^-] + n. \quad (13)$$

С учетом того, что при температуре ЖФЭ $[Ga_{Sb}^-]$ и $[Ga_{Sb}^{2-}] \gg [V_{Ga}^-]$ и $[V_{Sb}^+]$ (рис. 2), равенство (11) упрощается:

$$[Sn_{Ga}^+] + p = [Ga_{Sb}^-] + 2 [Ga_{Sb}^{2-}] + [Sn_{Sb}^-] + n. \quad (14)$$

Для количественной оценки распределения олова по подрешеткам GaSb рассматривались квазихимические реакции:

$$Sn_{(ж.р-р)} = Sn_{Ga} + V_{Sb}, \quad K_7 = [Sn_{Ga}] [V_{Sb}] / a_{Sn}; \quad (15)$$

$$Sn_{(ж.р-р)} = Sn_{Sb} + V_{Ga}, \quad K_8 = [Sn_{Sb}] [V_{Ga}] / a_{Sn}. \quad (16)$$

Из (13) и (14) следует: $K_7/K_8 = K_9 = [Sn_{Ga}] [V_{Sb}] / [Sn_{Sb}] [V_{Ga}]$, откуда

$$[Sn_{Ga}] / [Sn_{Sb}] = K_9 [V_{Ga}] / [V_{Sb}]. \quad (17)$$

Полагая для GaSb(Sn) степень самокомпенсации $k = [Sn_{Ga}^+] / [Sn_{Sb}^-] = 0.6$ [12], с учетом полной ионизации примесных атомов при $T_{ЖФЭ} = 673$ К имеем из (17) $K_9 =$

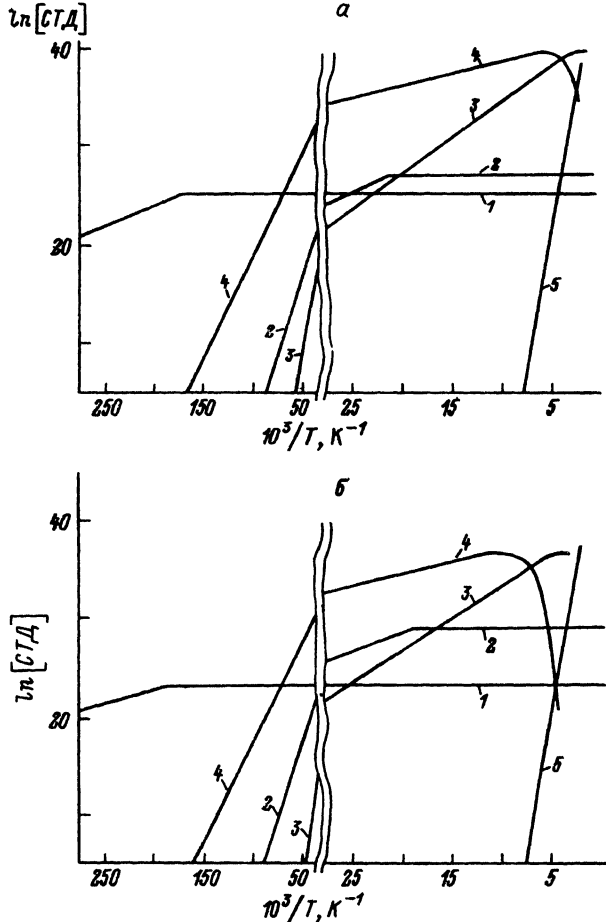


Рис. 2. Расчетные зависимости концентрации электрически активных СТД в ЭС GaSb, полученных при $T_{\text{ЖФЭ}} = 673$ К из Ga-растворов (а) и Bi-растворов (б).

1 — $[V_{\text{Sb}}^+]$, 2 — $[V_{\text{Ga}}^-]$, 3 — $[\text{GaSb}^{2+}]$, 4 — $[\text{GaSb}]$, 5 — $n_1 - p_1$.

0.1 и $[\text{Sn}_{\text{Ga}}^+] = 0.375 [\text{Sn}^{\text{IV}}]$. Принимая $K_9 = \text{const}$ при $T = \text{const}$, для GaSb, полученного из растворов в висмуте, получаем из (17) $k = 19.3$ и $[\text{Sn}_{\text{Ga}}^+] = 0.95 [\text{Sn}^{\text{IV}}]$. Для $T_{\text{ЖФЭ}} = 773$ К из тех же условий имеем $k = 5.2$ и $[\text{Sn}_{\text{Ga}}^+] = 0.84 [\text{Sn}^{\text{IV}}]$. С учетом этих данных по уравнению электронейтральности (14) рассчитаны концентрации олова, приводящие к инверсии типа проводимости GaSb(Bi, Sn) (рис. 3).

Эксперимент

ЭС наращивались на подложки GaSb (100) [нелегированные с $\rho = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и легированные теллуром с $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (77 К)] из растворов-расплавов, соответствующих разрезу Bi—GaSb трехкомпонентной системы Ga—Sb—Bi. Температура ЖФЭ выбиралась в интервале 330—450 °С, уточнение температур кристаллизации осуществлялось способом визуального наблюдения поверхности расплава. Рост ЭС осуществляли при скоростях охлаждения 0.1—0.2 град/мин и начальных переохлаждениях $\Delta T_0 = 2\text{—}10$ °С. При легировании оловом его концентрация в жидкой фазе варьировалась в пределах $(1.2\text{—}7.3) \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$.

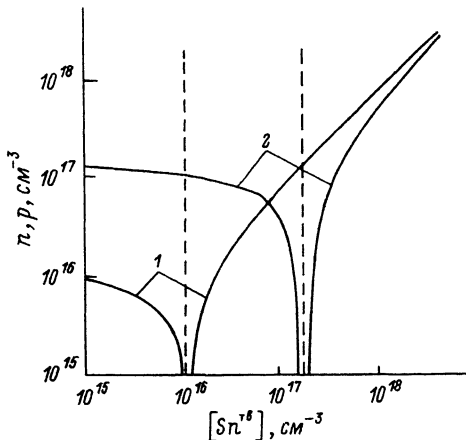


Рис. 3. Расчетная зависимость концентрации носителей заряда от концентрации олова в ЭС GaSb(Bi, Sn).

$T_{\text{ЖФЭ}}$, К: 1 — 673, 2 — 773.

Контроль состава ЭС осуществлялся методами локального рентгеноспектрального анализа и масс-спектрометрии вторичных ионов (с использованием в качестве эталонов Bi и InSb(Bi) с известной концентрацией висмута). Установлено, что содержание Bi в ЭС при $T \approx 420^\circ\text{C}$ составляет ~ 0.29 мас%, а снижение температуры ЖФЭ не приводит к его существенному изменению. При этом выявлено, что легирование оловом вызывает заметное снижение растворимости Bi в GaSb (примерно в 1.5 раза при максимальной концентрации вводимого Sn). При увеличении концентрации олова в жидкой фазе наблюдались изменение типа проводимости ЭС с p на n и возрастание концентрации электронов от $1.6 \cdot 10^{16}$ до $1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ с повышением уровня легирования.

Исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводились при 77 и 4.2 К. Источником возбуждения служил гелий-неоновый лазер ($W = 20$ мВт), фотоприемником — охлаждаемое PbS-фотосопротивление. Спектры ФЛ, снятые при 4.2 К, представлены на рис. 4. Главным отличием спектров ФЛ GaSb(Bi) от спектров объемного GaSb являются существенно большая интенсивность полосы связанных экситонов и появление коротковолнового пика, обусловленного, по-видимому, рекомбинацией свободных экситонов. При этом интенсивность примесных линий в GaSb(Bi) остается такой же или несколько меньшей, чем в объемном GaSb. Это свидетельствует об уменьшении концентрации дефектов, в том числе природных акцепторов, и увеличении времени жизни носителей заряда в GaSb(Bi), что согласуется с результатами предшествующих работ [13, 14].

При двойном легировании антимолида галлия висмутом и оловом спектр ФЛ существенно уширяется и смещается в длинноволновую сторону, что характерно для сильно легированных и сильно компенсированных материалов, когда излучательная рекомбинация происходит между хвостами разрешенных зон. Линия ФЛ достигает максимальной ширины вблизи точки инверсии типа проводимости, а при дальнейшем увеличении концентрации олова в растворе-расплаве сужается. Интенсивность линии при этом увеличивается, а сама линия приобретает характерную асимметричную форму с резким коротковолновым крылом, обусловленным входением уровня Ферми в зону проводимости.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что точка инверсии типа проводимости в ЭС GaSb(Bi, Sn) соответствует содержанию олова в жидкой фазе 0.1—0.2 ат%. С учетом экспериментальных результатов и расчетных данных, представленных на рис. 3, величину коэффициента распределе-

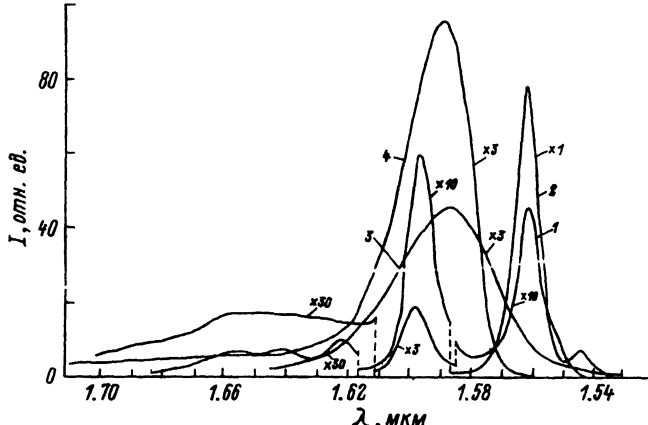


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции при 4.2 К.

1 — подложка $p\text{-GaSb}$, 2 — ЭС $p\text{-GaSb}\langle\text{Bi}\rangle$, 3 — ЭС $p\text{-GaSb}\langle\text{Bi, Sn}\rangle$, 4 — ЭС $n\text{-GaSb}\langle\text{Bi, Sn}\rangle$.

ления олова для условий ЖФЭ, использованных в настоящей работе, можно оценить равной $\sim 2\text{--}3 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Представленная в работе расчетная модель позволяет количественно оценить изменения, происходящие в составе ансамбля СТД в GaSb при изменении температуры ЖФЭ и состава раствора-расплава. Результаты расчетных и экспериментальных исследований находятся в хорошем согласии и указывают на возможность существенного понижения концентрации природных акцепторов при получении ЭС GaSb из висмутовых растворов-расплавов. Изменение дефектного состава GaSb способствует перераспределению атомов олова и инверсии типа проводимости ЭС GaSb(Bi, Sn), причем уровень легирования оловом, требуемый для инверсии, снижается с понижением температуры ЖФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г., Рытова Н. С. // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. 2 / Под ред. Ф. А. Кузнецова. Новосибирск, 1984. С. 102—115.
- [2] Акчуриин Р. Х. // ЖФХ. 1988. Т. 62. В. 7. С. 1764—1770.
- [3] Акчуриин Р. Х., Донская И. О., Дулин С. И., Уфимцев В. Б. // Кристаллография. 1988. Т. 33. В. 2. С. 464—470.
- [4] Reid F. J., Baxter R. D., Miller S. C. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 133. N 13. P. 713—716.
- [5] Стрельченко С. С., Лебедев В. В. // Соединения А³В⁵ (справочник). М., 1984. 144 с.
- [6] Edellin G., Mathiot D. // Phil. Mag. 1980. V. B42. P. 95—98.
- [7] Kroger F. A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. V. 7. P. 449—452.
- [8] Угай Я. А., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Лазарев В. В. Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. М., 1989. 233 с.
- [9] De Winter J. C., Pollack M. A. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 10. P. 3593—3595.
- [10] Bullic V. T. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 45. N 4. P. 543—548.
- [11] Jakowetz W., Ruhle W., Breuninger K., Pilkuhn M. // Phys. St. Sol. (a). 1972. V. 12. N 2. P. 169—174.
- [12] Аршавский А. Н., Арбенина В. В., Скаковский С. И. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 104—108.
- [13] Зиновьев В. Г., Моргун А. И., Уфимцев В. Б., Аршавский А. Н. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 2. С. 337—339.
- [14] Гермогенов В. П., Отман Я. И., Чалдышев В. В. и др. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 6. С. 1095—2000.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Получена 21.02.1992
Принята к печати 2.03.1992