

АМФОТЕРНЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНИЯ В GaAs : Bi

Чалдышев В. В., Якушева Н. А.

Исследованы электрофизические и люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев арсенида галлия, легированного германием и выращенного из галлиевого, висмутового и смешанных растворов-расплавов. Обсуждаются причины изменения концентраций мелких доноров и акцепторов при изменении состава растворителя. Показано, что концентрация доноров обратно пропорциональна содержанию галлия, а концентрация акцепторов — растворимости мышьяка в растворе-расплаве.

Известно [1], что выращенные жидкофазной эпитаксией из расплава галлия слои арсенида галлия, легированного германием, обладают p -типом проводимости с низкой степенью компенсации. Напротив, выращенные из расплава висмута слои GaAs : Ge обладают n -типом проводимости с более высокими концентрацией свободных носителей и степенью компенсации [2, 3].

В данной работе на основе исследований фотолюминесценции и электрофизических свойств эпитаксиальных слоев GaAs : Ge, выращенных из растворов в расплавах галлия, висмута и смешанных, проведен анализ влияния висмута на концентрацию мелких донорных и акцепторных центров германия.

Слои выращивались методом жидкофазной эпитаксии на подложках полужолирующего арсенида галлия с ориентацией (100). Температура начала эпитаксии составляла 850 °С, скорость охлаждения 1 К/мин, интервал охлаждения 30 °С. Концентрация германия в жидкой фазе составляла $1 \cdot 10^{-4}$ ат. доли. Все образцы выращивались в идентичных условиях.

Концентрация и подвижность носителей заряда определялись методом Вандер-По при 77 и 300 К на образцах размером 3×4 мм. Исследования фотолюминесценции (ФЛ) проводились при 4.2 и 77 К по стандартной методике с разрешением не хуже 0.5 мэВ при интенсивности возбуждения $\sim 10^{21}$ кв/с.см².

На рис. 1 представлены зависимости концентрации свободных носителей заряда (n , p) и их подвижности (μ) при 300 К от содержания висмута в составе растворителя $x_{Bi}^{ж}$. Из рис. 1 видно, что при $x_{Bi}^{ж} \leq 0.75$ ат. долей слои обладают p -типом проводимости. В области $x_{Bi}^{ж} < 0.1$ ат. доли концентрация и подвижность носителей заряда практически неизменны и составляют соответственно $(2 \div 2.5) \cdot 10^{16}$ см⁻³ и 380—390 см²/В.с. При увеличении $x_{Bi}^{ж}$ от 0.1 до 0.75 концентрация дырок увеличивается до $\sim 4 \cdot 10^{16}$ см⁻³, а подвижность уменьшается до ~ 280 см²/В.с. В области $x_{Bi}^{ж} \sim 0.9$ происходит изменение типа проводимости

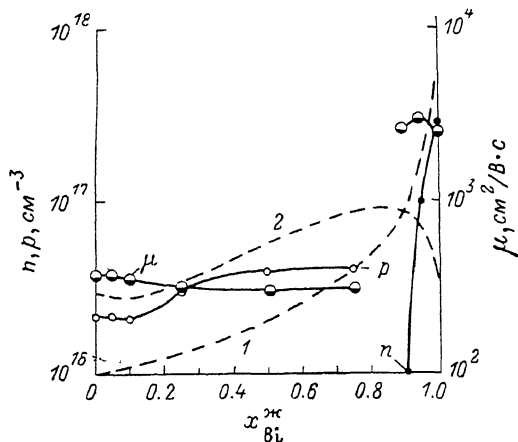


Рис. 1. Зависимости концентрации (n , p) и подвижности (μ) свободных носителей заряда при 300 К и расчетные концентрации доноров $[Ge_{Ga}]$ (1) и акцепторов $[Ge_{As}]$ (2) от содержания висмута в растворителе.

слоев, что согласуется с результатами [4], и при увеличении содержания висмута до 1 ат. доли концентрация электронов быстро возрастает до $(2 \div 3) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Типичные значения подвижности электронов при 300 К составляют $(2.5 \div 3.5) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Рекомбинационное излучение исследованных образцов при 77 и 4.2 К было в основном сконцентрировано в двух спектральных линиях (рис. 2). Энергетическое положение длинноволновой полосы ($\sim 1.479 \text{ эВ}$ при 4.2 К) указывает на то, что она обусловлена излучательной рекомбинацией на мелком акцепторном уровне Ge_{As} [5]. На рис. 3, а, б представлены зависимости интенсивности и полуширины этой полосы при 4.2 К от содержания висмута в жидкой фазе (кривые 2). Видно, что при почти неизменной интенсивности излучения

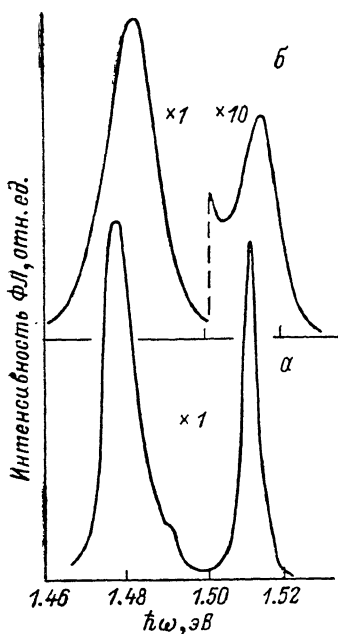


Рис. 2. Спектры ФЛ GaAs : Ge при 4.2 К.
 $x_{\text{Bi}}^{\text{Ge}}: \alpha - 0, \beta - 1$.

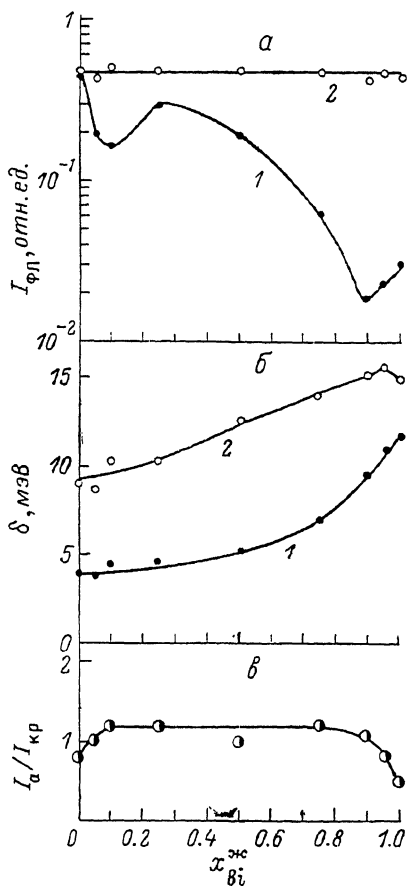


Рис. 3. Зависимости от содержания висмута в растворителе интенсивностей (а), полуширин (б) краевой (1) и акцепторной (2) линий ФЛ при 4.2 К и отношения интенсивностей этих линий при 77 К (в).

в максимуме полосы ее ширина по мере увеличения $x_{\text{Bi}}^{\text{Ge}}$ возрастает и достигает максимума при $x_{\text{Bi}}^{\text{Ge}} = 0.9 - 1$.

На рис. 3, а, б приведены аналогичные зависимости и для краевой полосы ФЛ при 4.2 К (кривые 1). В образцах *p*-типа проводимости при 4.2 К основной вклад в краевую полосу, по-видимому, дает рекомбинация экситонов, связанных на нейтральных акцепторах. Этот вывод подтверждают энергетическое положение (1.512 эВ) и относительно небольшая ширина линии.

Из рис. 3, а видно, что зависимость интенсивности экситонной линии от содержания висмута в растворе-расплаве немонотонна в области $0 < x_{\text{Bi}}^{\text{Ge}} < 0.25$.¹ При дальнейшем увеличении $x_{\text{Bi}}^{\text{Ge}}$ интенсивность экситонной люминесценции уменьшается, а ширина линии увеличивается. Наиболее резкое уширение и наименьшая интенсивность краевой полосы наблюдаются при $x_{\text{Bi}}^{\text{Ge}} \sim 0.9$,

¹ Указанная особенность не является случайной, так как была обнаружена в различных независимо выращенных сериях образцов.

при этом ее максимум сдвигается в коротковолновую сторону. Это свидетельствует об изменении механизма излучательной рекомбинации: в материале n -типа экситонная люминесценция становится неэффективной, и краевая полоса формируется межзонными переходами с участием хвостов зон и мелких донорных уровней Ge_{Ga} .

При 77 К в образцах как n -, так и p -типа краевая полоса формируется в основном межзонными переходами. На рис. 3, *в* представлена зависимость отношения интенсивностей акцепторной и краевой линий ФЛ при 77 К $I_a/I_{\text{кр}}$ от содержания висмута в растворителе. Видно, что при увеличении $x_{\text{Bi}}^{\text{II}}$ от 0 до 0.1 это отношение увеличивается от 0.8 до 1.2. В интервале $0.1 < x_{\text{Bi}}^{\text{II}} < 0.9$ $I_a/I_{\text{кр}}$ остается практически неизменным, а при $x_{\text{Bi}}^{\text{II}}=1$ уменьшается до 0.5.

Сопоставим полученные данные по электрофизическим и люминесцентным свойствам с особенностями роста слоев из смешанных галлий-висмутовых растворов-расплавов. Как уже отмечалось, технологический режим эпитаксии и концентрации германия в жидкой фазе поддерживались неизменными во всех опытах. Поэтому изменение свойств слоев может быть вызвано только изменением концентраций основных компонентов (галлия, мышьяка и висмута) в жидкой фазе. Известно [6], что висмут обладает крайне низкой растворимостью в кристаллическом GaAs и не изменяет фундаментальных параметров материала, таких как ширина запрещенной зоны, постоянная решетки и т. п. В связи с этим для качественного анализа экспериментальных данных можно в первом приближении предположить, что фактором, определяющим изменение захвата примеси в кристалл при варьировании состава растворителя, является только концентрация галлия и мышьяка в жидкой фазе.

В рассматриваемых нами условиях коэффициент распределения германия существенно меньше единицы. Поэтому процессы захвата амфотерной примеси германия в анионную и катионную подрешетки кристалла в первом приближении можно считать независимыми. Таким образом, в рассматриваемом простейшем приближении концентрация доноров $[\text{Ge}_{\text{Ga}}]$ в твердой фазе будет пропорциональна отношению концентраций германия и галлия в жидкой фазе, а концентрация акцепторов $[\text{Ge}_{\text{As}}]$ — соответственно германия и мышьяка. Результаты соответствующих оценок на основе данных по растворимости арсенида галлия в галлий-висмутовых расплавах [7] приведены на рис. 1 (штриховые линии). «Привязка» расчетных концентраций доноров и акцепторов к абсолютным значениям концентраций свободных носителей заряда производилась в точках $x_{\text{Bi}}^{\text{II}}=0$ и 0.9. Из рис. 1 видно, что при переходе от галлиевого раствора-расплава к висмутовому расчетная концентрация доноров увеличивается в 30—50 раз, что определяется монотонным уменьшением содержания галлия в жидкой фазе от ~ 0.97 до ~ 0.03 ат. доли. Ожидаемые изменения концентрации мелких акцепторов лежат в значительно более узких пределах (2—3 раза) и существенно немонотонны, что определяется сложным изменением равновесной растворимости мышьяка [7].

В области $x_{\text{Bi}}^{\text{II}} \sim 0.1$ расчет предсказывает слабый минимум $[\text{Ge}_{\text{As}}]$ на фоне незначительного возрастания концентрации доноров $[\text{Ge}_{\text{Ga}}]$. Величина этих эффектов меньше точности измерения электрофизических параметров материала в наших экспериментах, однако эти эффекты, по-видимому, определяют немонотонный характер изменения наиболее чувствительной величины — интенсивности экситонной ФЛ при 4.2 К (рис. 3, *а*).

В области $0.2 < x_{\text{Bi}}^{\text{II}} < 0.8$ расчет предсказывает возрастание в 2—3 раза концентрации акцепторов при постепенном увеличении степени компенсации. Это явление подтверждает экспериментально увеличение концентрации свободных дырок (в ~ 2 раза), уменьшение их подвижности, уменьшение эффективности экситонной люминесценции, уширение всех линий ФЛ.

В области n -типа проводимости расчетная концентрация доноров быстро увеличивается почти на порядок. Как видно из рис. 1, экспериментально действительно наблюдается значительное возрастание концентрации свободных электронов. Кроме того, из расчета следует, что при $x_{\text{Bi}}^{\text{II}} > 0.95$ концентрация акцепторов должна уменьшаться в 2—3 раза. Из рис. 3 видно, что эта гипотеза

не противоречит данным ФЛ, а именно интегральная интенсивность акцепторной полосы при 4.2 К в этом диапазоне $x_{\text{Bi}}^{\text{II}}$ во всяком случае не возрастает, а интенсивность акцепторной комбинации по отношению к межзонной при 77 К уменьшается в 2—2.5 раза.

Следует отметить, что в p -GaAs : Ge, выращенном из чисто галлиевого раствора-расплава, степень самокомпенсации германия $[\text{Ge}_{\text{Ga}}]/[\text{Ge}_{\text{As}}]$, согласно расчету, составляет ~ 0.3 , что превышает реальный коэффициент компенсации, если судить по достаточно высоким значениям холловской подвижности в исследованных слоях [8]. По-видимому, это вызвано тем, что при анализе зависимостей $[\text{Ge}_{\text{Ga}}]$ и $[\text{Ge}_{\text{As}}]$ от состава растворителя мы не учитывали изменения коэффициентов активности всех компонентов и других термодинамических параметров в жидкой фазе.

В n -GaAs : Ge, выращенном из расплава висмута, расчетная концентрация доноров в ~ 2 раза превышает экспериментальную концентрацию свободных электронов. Отсюда следует, что в n -GaAs : Ge коэффициент компенсации $N_A/N_D \approx 0.5$, что согласуется с экспериментальными значениями, полученными из анализа холловской подвижности при 77 К. Согласно расчету (рис. 1), такая степень компенсации не может быть обусловлена только мелкими акцепторами Ge_{As} . Поскольку результаты расчета в целом качественно правильно описывают эксперимент, можно предположить, что значительную роль в компенсации n -GaAs : Ge, Bi с концентрацией германия $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ играют глубокие акцепторные центры. Этот вывод согласуется с результатами работ [2, 3], в которых сообщалось об определяющей роли глубоких центров в формировании электрофизических и люминесцентных свойств n -GaAs : Ge, Bi с концентрацией германия $10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

На основании проведенного анализа можно заключить, что формирование n -типа проводимости эпитаксиальных слоев GaAs : Ge, Bi ($n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) при выращивании из растворов-расплавов, обогащенных висмутом ($x_{\text{Bi}}^{\text{II}} \geq 0.9$), определяется увеличением захвата доноров Ge_{Ga} из-за уменьшения содержания галлия в жидкой фазе. Высокая степень компенсации этих слоев (~ 0.5), по-видимому, обусловлена глубокими акцепторами. Изменение концентрации свободных дырок в p -GaAs : Ge, Bi при $0 < x_{\text{Bi}}^{\text{II}} < 0.8$ обусловлено в основном мелкими акцепторами Ge_{As} и коррелирует с изменением растворимости мышьяка в жидкой фазе.

Авторы благодарны Ю. В. Шмарцеву и Ю. Ф. Бирюлину за полезное обсуждение работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Андреев В. М., Долгинов Л. М., Третьяков Д. Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М., 1975. 85 с.
- [2] Якушева Н. А., Сикорская Г. В., Созинов В. Н. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1985. Т. 21. В. 4. С. 534—536.
- [3] Бирюлин Ю. Ф., Воробьева В. В., Голубев Л. В., Новиков С. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // Письма ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 20. С. 1264—1267.
- [4] Якушева Н. А., Сикорская Г. В. // Электрон. техн. Материалы. 1985. № 1. С. 47—49.
- [5] Берг А., Дин П. Светодиоды. М., 1979. 688 с.
- [6] Акчурин Р. Х., Бирюлин Ю. Ф., Ле Динь Као, Фистуль В. И., Чалдышев В. В. // Электрон. техн. Материалы. 1984. № 11. С. 22—27.
- [7] Якушева Н. А., Чикичев С. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. В. 10. С. 1607—1609.
- [8] Wiley J. D. // Semiconductors and Semimetals. V. 10. N. Y., 1975. P. 91—174.

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

Получена 27.06.1988
Принята к печати 22.07.1988