

## КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ И ИХ РОЛЬ В РАССЕЯНИИ ДЫРОК В $p$ -GaSb

Баранов А. Н., Воронина Т. И., Лагунова Т. С.,  
Тимченко И. Н., Чугуева З. И., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П.

Исследованы коэффициент Холла, электропроводность, подвижность и магнитосопротивление в интервале температур 4.2—300 К в образцах  $p$ -GaSb с различным содержанием структурных дефектов, полученных жидкостной эпитаксией при изменении соотношения Ga и Sb в растворах-расплавах в присутствии нейтрального растворителя Pb. Изучено влияние этих дефектов на проводимость и рассеяние дырок.

Нелегированный GaSb, выращиваемый из растворов-расплавов, обогащенных галлием, всегда содержит структурные дефекты, проявляющиеся как акцепторные уровни. При этом всегда образцы имеют  $p$ -тип проводимости с концентрацией дырок  $p = (1 \div 2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , подвижностью  $u = 600 - 700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при комнатной температуре и  $p = (2 \div 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $u = 2000 - 3000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при температуре жидкого азота. В таком материале по фотоэлектрическим и гальваномагнитным свойствам [1-3] установлены три акцепторных уровня:  $E_{A_1} = -0.035$ ,  $E'_{A_1} = 0.07 - 0.09$  эВ, которые приписываются двухзарядному акцепторному центру  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$ , и более мелкий уровень  $E_{A_2} = 0.011 - 0.017$  эВ, природа которого точно не установлена. При получении GaSb из растворов-расплавов с избытком сурьмянистой компоненты была уменьшена концентрация дырок до  $p = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ К}$  и  $p = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 77 \text{ К}$ , при этом подвижность дырок составляла соответственно 900—1000 и 6000—7000  $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  [4]. В таких образцах на спектрах фотолюминесценции наблюдались в основном уровни с энергией активации 0.011—0.017 эВ, а уровни с 0.035 и 0.07—0.09 эВ, связанные с дефектами  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$ , проявлялись как фоновые.

В этой связи представляет интерес, во-первых, проследить, как происходит изменение концентрации структурных дефектов в антимониде галлия при варьировании соотношения галлия и сурьмы в растворе-расплаве, и, во-вторых, изучить влияние этих дефектов на проводимость и рассеяние дырок. С этой целью в данной работе проведено исследование коэффициента Холла  $R$ , электропроводности  $\sigma$ , подвижности  $u$  и магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  в интервале температур 4.2—300 К в образцах с различным содержанием структурных дефектов, которые были получены методом жидкостной эпитаксии в присутствии нейтрального растворителя — свинца.

### Экспериментальные результаты

На подложках из нелегированного антимонида галлия, полученного методом Чохральского, при температуре 550—600 °С были выращены эпитаксиальные слои GaSb из растворов Ga—Sb—Pb с различным соотношением галлия и сурьмы. Приведенная концентрация сурьмы  $x_{\text{Sb}}^* = \text{Sb}/(\text{Ga} + \text{Sb})$  варьировалась в пределах от 0.125 до 0.875. Измерения проводились на образцах прямоугольной формы толщиной 80—200 мкм (подложка удалялась).

На рис. 1 представлена зависимость концентрации дырок  $p$  от приведенной концентрации сурьмы  $x_{\text{Sb}}^*$  при 300 и 77 К. Видно, что с ростом концентрации

сурьмы в расплаве концентрация дырок постепенно уменьшается, в области  $x_{Sb}^* = 0.76-0.82$  резко уменьшается (в ряде случаев в этой области были получены образцы  $n$ -типа проводимости), а с дальнейшим ростом  $x_{Sb}^*$  снова увеличивается.

Выделим пять групп образцов, различающихся соотношением Ga и Sb в расплаве и обладающих характерными свойствами. Образцы групп: I — выращенные из растворов-расплавов с избытком Ga ( $x_{Sb}^* = 0.125$ ), II — выращенные из стехиометрического состава ( $x_{Sb}^* \approx 0.5$ ), III — выращенные с избытком сурьмы

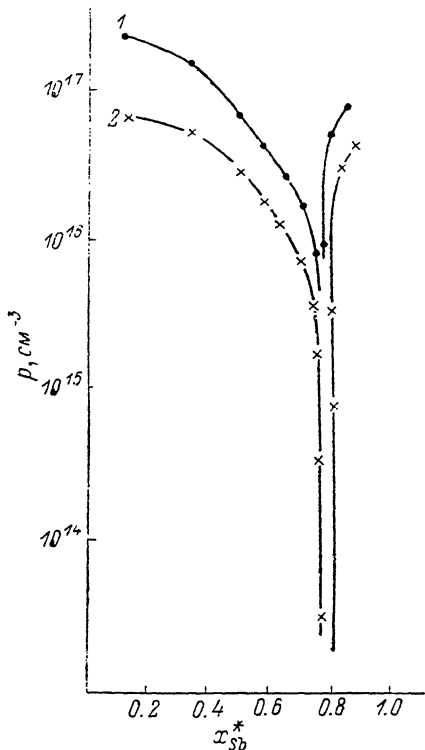


Рис. 1. Зависимость концентрации дырок  $p$  от приведенной концентрации сурьмы  $x_{Sb}^* = Sb/(Ga + Sb)$ .  
T, K: 1 — 300, 2 — 77.

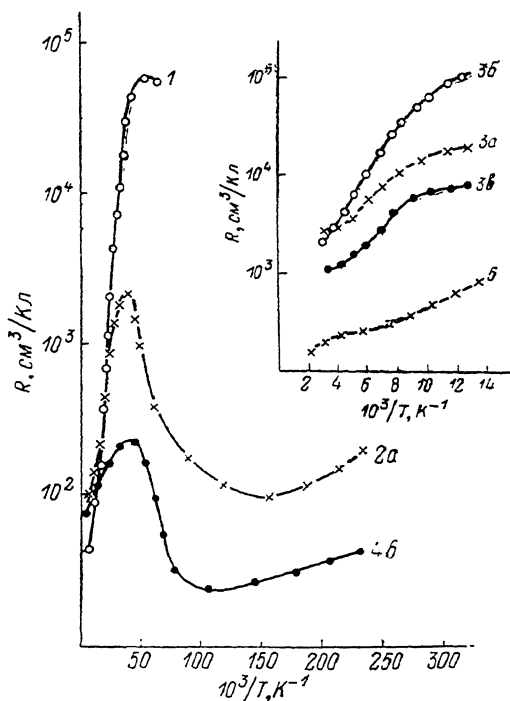


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Холла.  
Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

в растворах-расплавах, имеющих минимальную концентрацию дырок ( $x_{Sb}^* = 0.76-0.82$ ), IV — с избытком Sb за минимумом концентрации  $p$  ( $0.82 < x_{Sb}^* < 0.875$ ), V — образцы, полученные из растворов-расплавов с предельным содержанием Sb ( $x_{Sb}^* = 0.875$ ). Основные характеристики типичных образцов для каждой группы приведены в таблице.

Сопоставим экспериментальные зависимости  $R(T)$ ,  $u(T)$ ,  $\sigma(T)$  для выделенных групп образцов.

Температурные зависимости коэффициента Холла, как видно из рис. 2, различны для образцов разных групп. Коэффициент Холла в образцах I группы возрастает с понижением температуры на 3 порядка, достигая максимума при  $T \approx 20$  K (кривая 1); в образцах II и IV группы изменяется в пределах 1 порядка, проходя через максимум при  $T \approx 30$  K (кривые 2a, 4b); в образцах V группы, так же как во II и IV, изменяется незначительно с температурой, но при  $T > 250$  K наблюдается более крутой наклон  $R(T)$ . В образцах III группы такой крутой наклон  $R(T)$  наблюдается при  $T > 100$  K, вблизи комнатной температуры коэффициент Холла выходит на насыщение (см. вставку на рис. 2).

Изменение подвижности с температурой в каждой группе имеет свои характерные особенности, заключающиеся в положении максимума подвижности и в наклоне  $u(T)$  (рис. 3). В образце 1 максимум подвижности наблюдается при сравнительно низкой температуре ( $T \approx 50$  K), после максимума подвижность

падает с повышением температуры по закону  $u \sim T^{-0.9}$ . В образцах II—IV групп максимум подвижности смещается в сторону более высоких температур, наклон  $u(T)$  становится несколько круче, а значения подвижности при  $T > 150$  К значительно выше, чем в образце I. В образцах V группы (образец 5)

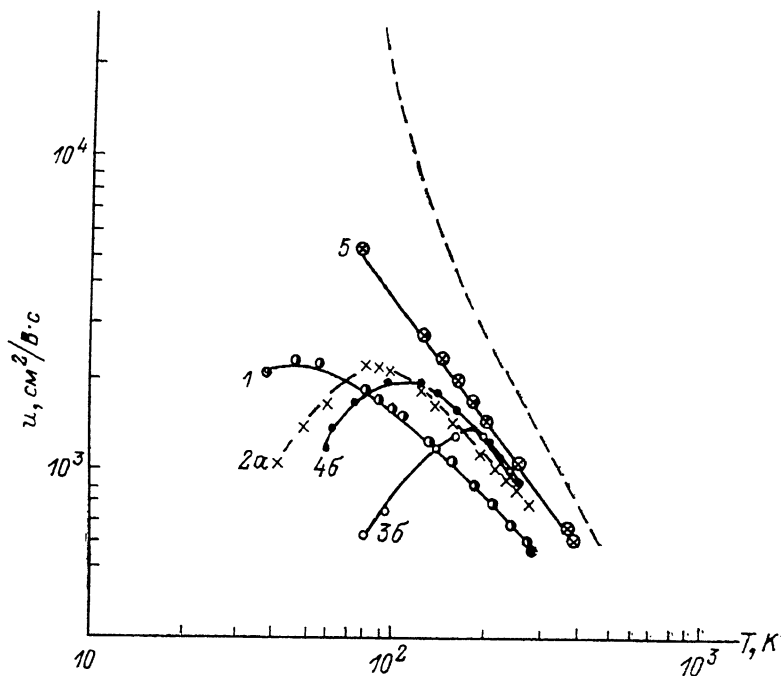


Рис. 3. Зависимость подвижности от температуры.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Штрихи — теоретическая решеточная подвижность [10].

наклон  $u(T)$  приближается к закону  $u \sim T^{-3/2}$ , а значения подвижности самые высокие.

Характер изменения электропроводности от температуры во всех образцах одинаков: после некоторого максимума при 100—150 К  $\sigma$  уменьшается с понижением температуры с двумя характерными наклонами, изменение наклона происходит при температуре максимума Холла (рис. 4).

№ группы	№ образца	$x_{Sb}$	Pb, мол. доли	$p \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$		$u, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$		$E_A, \text{эВ}$		$N_A \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$		$N_D \cdot 10^{-16}, \text{см}^{-3}$
				300 К	77 К	300 К	77 К	$E_{A_1}$	$E_{A_2}$	$N_{A_1}$	$N_{A_2}$	
I	I	0.125	0	20	3.8	600	1800	0.035	—	27.0	1.0	0.05
II	2a	0.5	0.55	6	2	800	2200	—	0.017	0.5	6.0	0.8
	2b	0.625	0.6	2.5	1.2	800	2500	—	—	0.1	5.0	1.0
III	3a	0.76	0.5	0.27	0.03	850	1200	0.035	0.015	0.1	2.0	1.5
	3b	0.808	0.4	0.37	0.003	900	880	0.035— 0.07	0.015	0.02	3.2	3.0
	3b	0.820	0.35	0.7	0.085	770	1500	0.035	0.015	0.25	1.7	1.2
IV	4a	0.828	0.35	9	6	750	1700	—	—	—	22	2.0
	4b	0.843	0.3	9.5	7.2	650	1500	—	0.08	—	20	1.0
V	5	0.875	0	3.3	0.9	940	6770	0.035	0.018	0.3	3.0	0.3

Примечание. Энергии активации  $E_{A_2}$  в образцах 1, 2b, 4a и  $E_{A_1}$  в образцах 2a, 2b, 4a, 4b не определялись. Образцы 1, 2a, 4a, 4b, 5 получены при скорости охлаждения 0.3 град/мин, образцы 2b, 3a, 3b — при 0.6 град/мин.

Наличие максимума на температурной зависимости коэффициента Холла и коррелированное с ним изменение  $\sigma$  — характерные признаки двухзонной проводимости. Поэтому для анализа  $R$  и  $\sigma$  необходимо пользоваться формулами, в которых учтены два сорта носителей тока:  $R = (e p_1 u_1^2 + e p_2 u_2^2) / (p_1 u_1 + p_2 u_2)$  и  $\sigma = e p_1 u_1 + e p_2 u_2$ , где  $p_1$  и  $u_1$  — концентрация и подвижность в валентной зоне,  $p_2$  и  $u_2$  — концентрация и подвижность на примесных уровнях. Используя условие максимума коэффициента Холла  $R_{\max} / R_{\text{ист}} = (b+1)^2 / 4b$ , где  $b = u_1 / u_2$ ,  $R_{\text{ист}} = R_{T \rightarrow \infty}$ , и равенство  $p_{\text{ист}} = 1 / e R_{\text{ист}} = p_1 + p_2$ , можно найти отдельно концентрации  $p_1$  и  $p_2$ , а также подвижности  $u_1$  и  $u_2$ . Температурные зависимости  $p_1$  и  $u_1$  могут быть использованы для определения основных параметров образцов: энергии активации акцепторов  $E_A$ , концентрации доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A$ . Значения этих параметров были получены (см. таблицу) на ЭВМ методом наимень-

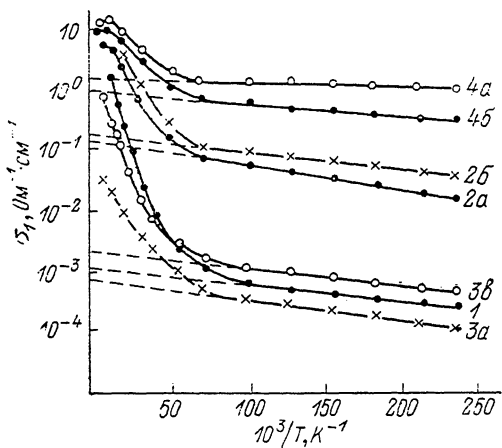


Рис. 4. Зависимость электропроводности от температуры.  
Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

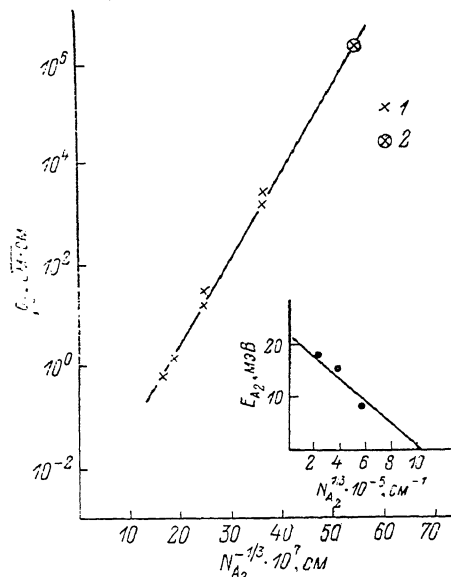


Рис. 5. Зависимость  $E_{A_2}$  от  $N_{A_2}^{-1/2}$  и  $p_2$  от  $N_{A_2}^{-1/2}$ .  
1 — наши данные, 2 — данные из работы [6].

ших квадратов из уравнения нейтральности для полупроводника, содержащего одновалентные компенсирующие примеси,

$$\ln \frac{(p_{\text{ист}} - p_1) T^{3/2}}{p_1 + N_D} = \ln \frac{g}{A} + \frac{E_A}{kT}$$

(плотность состояний  $A = 1.22 \cdot 10^{15} \text{ град}^{-3/2} \cdot \text{см}^{-3}$  при  $m^* = 0.4m_0$ , фактор вырождения  $g$  оказался равным 1.5 в образцах I группы и 4 — в образцах II—IV групп).

В образцах I группы, так же как в образцах, исследованных авторами [1-3], энергия активации акцепторов  $E_A$  равна 0.035 эВ и может быть приписана природному структурному дефекту  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$ . Концентрация этих уровней  $N_{A_1} = 2.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  значительно больше концентрации компенсирующих доноров  $N_D$  (влияние мелких акцепторов  $N_A$  при  $T > 30 \text{ K}$  не обнаруживалось).

В образцах II и IV групп энергия активации акцепторов значительно меньше (см. таблицу), и ее можно приписать другому примесному уровню  $E_{A_2}$ . Концентрация мелких акцепторов довольно большая, они лишь частично скомпенсированы донорами ( $K = N_D / N_A = 0.2 - 0.3$ ), а примесный уровень, связанный с природным структурным дефектом  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$ , в исследуемом интервале температур вообще не проявляется.

В образцах V группы наряду с мелкими примесными уровнями из-за малой концентрации акцепторов  $N_{A_2}$  при  $T > 250$  К проявляется более глубокий уровень с энергией активации  $E_{A_1} = 0.035$  эВ.

В образцах III группы благодаря сильной компенсации мелких примесных уровней энергию активации  $E_{A_1} = 0.035$  эВ можно наблюдать уже при  $T > 100$  К, а в образце 3б с  $K = 0.98$  наблюдалось второе зарядовое состояние природного структурного дефекта с энергией активации  $E'_{A_1} = 0.07$  эВ.

Полученные значения энергии активации для мелких примесных уровней укладываются в рамки водородоподобной модели, согласно которой

$$E_{A_2} = E_0(1 - \beta N_{A_2}^{1/2}),$$

где  $E_0 = 13.5m^*/x^2 = 0.022$  эВ (для  $p$ -GaSb  $m^* = 0.4m_0$ ,  $x = 15.7$ ), при этом  $\beta = 7 \cdot 10^{-7}$  см (см. вставку на рис. 5). Из рисунка видно, что перекрытие примесных уровней с валентной зоной ( $E_{A_2} \rightarrow 0$ ) ожидается при  $N_{A_2} > 10^{18}$  см $^{-3}$ .

Электропроводность при  $T < 10$  К (рис. 4) обусловлена прыжковым механизмом проводимости по состояниям мелких акцепторов. Величина  $\sigma$  экспоненциально зависит от температуры и концентрации акцепторов (уменьшается примерно в  $10^4$  раз при уменьшении  $N_{A_2}$  от  $10^{17}$  до  $10^{16}$  см $^{-3}$ ). Согласно теории Шкловского [5], проводимость по мелким примесным уровням определяется перекрытием волновых функций примесных атомов:  $\rho_3 = \rho_0 \times \exp(\alpha/N_{A_2}^{1/2}a)$ , где  $\alpha = 1.76$ , радиус локализации  $a = \hbar/\sqrt{2m^*E_{A_2}}$  (параметр  $\rho_0$  слабо зависит от  $T$  и  $N_{A_2}$ ). Значения  $\rho_3 = 1/\sigma_3$  определяются путем экстраполяции линейного низкотемпературного участка  $\sigma$  к  $1/T = 0$  (рис. 4). Из рис. 5 видно, что значения

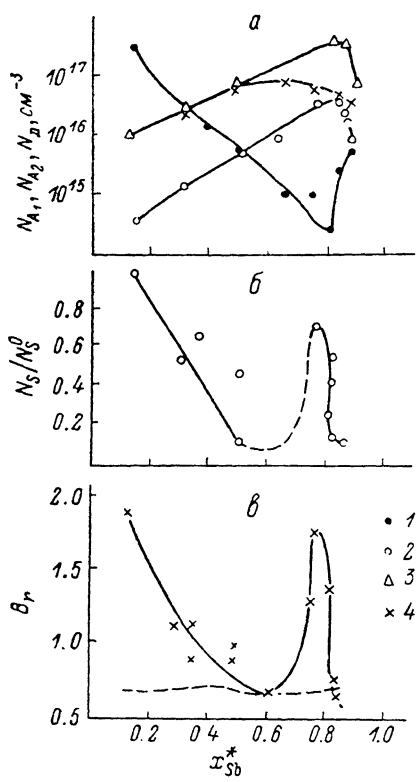


Рис. 6. Изменение  $N_{A_1}$  (1),  $N_D$  (2),  $N_{A_2}$  (3, 4) в зависимости от приведенной концентрации сурьмы (а); концентрация ОПЗ  $N_S$ , нормированная к  $N_S^0$  в исходном образце I, в зависимости от  $x_{Sb}^{2+}$  (б); коэффициент магнитосопротивления  $B_r$  при  $T = 77$  К в зависимости от  $x_{Sb}^{2+}$  (в). Скорость охлаждения, град/мин: 1-3 — 0.3, 4 — 0.6.

$\lg \rho_3$  в зависимости от  $N_{A_2}^{-1/2}$  укладываются на прямую линию (при  $\alpha = 1.76$   $a = 75$  Å, что соответствует эффективной массе легких дырок  $m^* = 0.057m_0$ ). Полученную зависимость  $\rho_3$  от  $N_{A_2}$  в дальнейшем можно использовать как градуировочную для определения концентрации мелких уровней из проводимости при  $T < 10$  К. Таким путем, например, оценена концентрация  $N_{A_2}$  в образцах I группы (см. таблицу).

Кинетика изменения концентраций  $N_{A_1}$ ,  $N_{A_2}$ ,  $N_D$  в зависимости от состава  $x_{Sb}^{2+}$  дана на рис. 6, а. Концентрация природных акцепторов  $N_{A_1}$  резко уменьшается с ростом  $x_{Sb}^{2+}$ , а при  $x_{Sb}^{2+} = 0.76 - 0.82$  достигает минимальных значений. Концентрации доноров  $N_D$  и мелких акцепторов  $N_{A_2}$  растут с ростом  $x_{Sb}^{2+}$ , проходя через максимум, причем положение и величина максимума  $N_{A_2}$  зависят от скорости охлаждения при выращивании эпитаксиальных слоев. Природа мелких акцепторных  $N_{A_2}$  и донорных  $N_D$  уровней пока не установлена, но, поскольку специального легирования не производилось, а концентрация нейтрального растворителя Pb не коррелирует с изменениями  $N_{A_2}$  и  $N_D$ , можно, по-видимому, предполагать, что они связаны с точечными структурными дефектами типа пар Френкеля [?].

Используя полученные значения  $N_A$  и  $N_D$ , проанализируем температурную зависимость подвижности. Тот факт, что существуют образцы (образец 5) с классической зависимостью подвижности от температуры, характерной для рассеяния на решетке, позволяет предположить, что слабый наклон  $\mu(T)$  в образцах I—IV групп обусловлен каким-то дополнительным механизмом рассеяния. Анализ подвижности был проведен в простом приближении одного сорта дырок (тяжелых) [8]. Вычитая из экспериментальной подвижности  $\mu = R\sigma$ , подвижность, обусловленную рассеянием на колебаниях решетки  $\mu_p$  и на ионах примеси  $\mu_I$ , мы выделили подвижность, обусловленную дополнительным механизмом рассеяния —  $u_s$   $\left\{ \frac{1}{u} = \frac{1}{f} \left( \frac{1}{u_p} + \frac{1}{u_I} + \frac{1}{u_s} \right) \right.$ , где  $f$  — фактор, учитывающий вклад различных механизмов рассеяния в подвижность [9]. Для решеточной подвижности  $\mu_p$  использовали комбинацию рассеяния на деформационном потенциале (акустическая и оптическая ветви) и на полярных колебаниях решетки [10] (рис. 3, штриховая линия). Подвижность, обусловленная рассеянием на ионах примеси, определялась по формуле Брукса—Херринга.

Оказалось, что во всех образцах  $u_s \sim T^{-0.6 \div -0.8}$ , за исключением сильно компенсированных образцов с  $x_{Sb}^* = 0.76—0.82$ . Такой закон изменения подвижности с температурой характерен для рассеяния на «убийцах подвижности», обусловленных объемными пространственными зарядами (ОПЗ). Согласно теории Вайсберга [11],  $u_s \sim T^{-3/4}/N_s$ , где  $N_s$  — концентрация ОПЗ. На рис. 6, б представлено относительное изменение концентрации ОПЗ с  $x_{Sb}^*$ , нормированное к  $N_s^0$  — концентрации ОПЗ в исходном образце I. Видно, что  $N_s/N_s^0$  больше всего в образце I, затем уменьшается с ростом  $x_{Sb}^*$  и имеет всплеск при  $x_{Sb}^* = 0.76—0.82$  (если в этом случае считать ОПЗ, по Вайсбергу). В сильно компенсированных образцах (рис. 3, образец 3б) температурная зависимость  $u_s$  более слабая ( $u_s \sim T^{-0.3}$ ), что может быть связано с тем, что в этих образцах сильная компенсация примесей приводит к росту радиуса экранирования, увеличению объема ОПЗ и возможному появлению микро неоднородностей.

Эффектом, очень чувствительным к механизму рассеяния и типу рассеивающих центров, является магнитосопротивление  $\Delta\rho/\rho$ . Во всех исследованных образцах  $\Delta\rho/\rho$  было положительным, возрастало с понижением температуры, изменяясь пропорционально  $H^2$  до 5 кЭ и насыщаясь при более высоких магнитных полях. Коэффициент магнитосопротивления  $B_r = \Delta\rho/\rho/(uH)^2$  в зависимости от температуры проходил через минимум, положение которого во всех образцах находилось при более высоких температурах ( $T=120—160$  К), чем максимум подвижности. Наличие минимума на зависимости  $B_r$  от температуры типично для смешанного рассеяния — на ионах и решетке. Тот факт, что максимум подвижности не совпадает с минимумом  $B_r$ , свидетельствует о дополнительном механизме рассеяния. На рис. 6, в видно, что  $B_r$  при  $T=77$  К согласуется с теорией рассеяния на ионах примеси и колебаниях решетки с учетом легких и тяжелых дырок (рис. 6, в, штриховая линия) только в образцах с  $x_{Sb}^* = 0.5—0.6$  и  $x_{Sb}^* > 0.82$ . Во всех остальных образцах значения  $B_r$  в 2—3 раза выше теоретических, что, очевидно, также обусловлено наличием в этих образцах ОПЗ и (или) высокоомных областей, найденных из анализа подвижности.

Изменения  $N_s$  и  $B_r$  с  $x_{Sb}^*$  в области до  $x_{Sb}^* \leq 0.7$  коррелируют с изменением концентрации природных акцепторов  $N_A$  (рис. 6, а, кривая I). Это позволяет предполагать, что природные структурные дефекты в GaSb являются акцепторами особого рода, существование которых сопровождается появлением ОПЗ. Максимум на кривых рис. 6, б, в при  $x_{Sb}^* = 0.76—0.82$  связан, вероятно, с появлением микро неоднородностей.

Таким образом, в работе показано, что, изменяя соотношение Ga и Sb в растворах-расплавах в присутствии нейтрального растворителя Pb без специального легирования, можно получить набор образцов, различающихся по концентрации носителей тока, примесей и степени компенсации в широком диапазоне. В частности, можно получить материал с довольно высоким удельным сопротивлением ( $\rho_{77\text{ К}} > 10^3$  Ом·см).

- [1] Effer D., Etter P. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1964. V. 25. N 5. P. 451—460.
- [2] Johnson E. J., Fan H. J. // Phys. Rev. 1965. V. 139. N 6. P. 1991—2005.
- [3] Nakashima K. // Japan. J. Appl. Phys. 1981. V. 20. N 6. P. 1085—1094.
- [4] Баграев Н. Т., Баранов А. Н., Воронина Т. И., Толпаров Ю. Н., Яковлев Ю. П. // Письма ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 2. С. 117—121.
- [5] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [6] Аладашвили Д. И., Адамия З. А., Лавдовский К. Г., Цендекова З. М. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 12. С. 2225—2227.
- [7] Витовский Н. А., Емельяненко О. В., Лагунова Т. С., Машовед Т. В., Мустафакулов Д. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 10. С. 1979—1985.
- [8] Гасанли Ш. М., Емельяненко О. В., Ермаков В. Г., Кесаманлы Ф. П., Лагунова Т. С., Наследов Д. Н. // ФТП. 1971. Т. 5. В. 10. С. 1888—1892.
- [9] Ансельм А. И., Клячкин В. И. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. В. 3. С. 297—302.
- [10] Kranzer D. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 26. N 11. P. 11—52.
- [11] Weisberg L. R. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 5. P. 1817—1821.

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

Получена 27.06.1988  
Принята к печати 11.11.1988