

О ВЛИЯНИИ РЗЭ НА СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ InP

Байрамов Б. Х., Захаренков Л. Ф., Ильменков Г. В.,
Мастеров В. Ф., Топоров В. В.

В настоящей работе приводятся результаты исследования комбинационного рассеяния света связанными продольными плазмон-фононными колебаниями. Получена информация о концентрации и подвижности свободных носителей заряда в монокристаллах InP, легированных РЗЭ. Результаты позволяют сделать вывод о том, что «очистка» материала происходит в процессе роста кристалла, а введение РЗЭ необходимо проводить в процессе синтеза поликристаллического материала.

В работе [1] сообщалось, что введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в фосфид индия, полученный по методу Чохральского, приводит при определенных технологических условиях к уменьшению концентрации остаточных доноров и увеличению подвижности электронов. Аналогичный эффект ранее наблюдался в слоях InP<РЗЭ>, полученных методом жидкофазной эпитаксии (см., например, [2]). Однако до сих пор не ясно, во-первых, на какой стадии технологического процесса (синтез—рост) происходит взаимодействие РЗЭ с другими примесями и, во-вторых, насколько однородны по свойствам полученные при этом монокристаллы. Последнее может быть обусловлено возможностью существования преципитатов редкоземельных атомов, взаимодействующих с другими примесями, в объеме монокристалла, что должно приводить к возникновению напряжений и появлению в нем крупномасштабных флуктуаций потенциала.

В настоящей работе приводятся результаты исследования комбинационного рассеяния света (КРС) связанными продольными плазмон-фононными колебаниями, из спектров которого, как было показано в работах [3-5], можно получить информацию о концентрации и подвижности носителей заряда. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что «очистка» материала происходит в процессе роста кристалла, а введение РЗЭ необходимо проводить в процессе синтеза поликристаллического материала.

Контроль концентрации РЗЭ в шихте и в монокристаллическом фосфиде индия осуществлялся с помощью ЭПР.

М е т о д и к а э к с п е р и м е н т а

Приготовление образцов. Исследовались как поликристаллические образцы фосфида индия, синтезированные двухтемпературным методом в различных контейнерах (кварц или нитрид бора), так и монокристаллы, выращенные по методу Чохральского. Во втором случае в качестве шихты использовался синтезированный поликристаллический материал. Легирование РЗЭ (Yb, Er или Eu) проводилось, как правило, в процессе синтеза. Исключением является образец 3 (табл. 1), в который иттербий вводился в процессе выращивания монокристалла.

Содержание редкоземельных атомов и их состояние в исследованных образцах контролировались методом ЭПР. Характерно, что в поликристаллическом материале, полученном в контейнерах из нитрида бора, концентрация РЗЭ

Т а б л и ц а 1
Характеристики объемных кристаллов InP

№ образца	Леглирующая примесь	Способ легирования, концентрация РЗЭ в расплаве (в мас%)	Материал тигля
1	Не легирован	Поликристаллическая шихта, двухтемпературный синтез	SiO ₂
2	»	Монокристалл, исходная шихта (1)	SiO ₂
3	Иттербий	Yb (0.15) введен при выращивании, монокристаллическая шихта (1)	SiO ₂
4	»	Yb (0.5) введен при синтезе, поликристаллическая шихта	BN
5	»	Монокристалл, исходная шихта (4)	SiO ₂
6	Европий	Eu (0.1) введен при выращивании дендритных кристаллов, которыми залегирован монокристалл	Дендритные кристаллы—BN, монокристалл—SiO ₂
7	Эрбий	Er (0.5) введен при синтезе, монокристалл	Синтез—BN, монокристалл—SiO ₂

составляла $5 \cdot 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и резко падала после кристаллизации с использованием кварцевых тиглей. Основные параметры образцов приведены в табл. 1.

Получение спектров КРС. Монокристаллические образцы вырезались в виде прямоугольного параллелепипеда, ориентированного по кристаллографическим направлениям [111], [11 $\bar{2}$] и [1 $\bar{1}$ 0], с типичными размерами $0.5 \times 2 \times 3 \text{ мм}$.

Исследовалось рассеяние на прямой угол при комнатной температуре. Возбуждение осуществлялось в области прозрачности исследуемых кристаллов излучением непрерывного лазера на алюмоиттриевом гранате, легированном неодимом. Частотный фактор резонансного усиления интенсивности КРС для фосфида индия с шириной запрещенной зоны при комнатной температуре $E_g = 1.357 \text{ эВ}$ и энергией квантов возбуждающего лазерного излучения $\hbar\omega = 1.16 \text{ эВ}$ $\{E_g^2 / [E_g^2 - (\hbar\omega)^2]\}^2 \approx 10$.

Падающий свет распространялся по направлению [11 $\bar{2}$] с поляризацией вдоль [111], и рассеянный свет собирался вдоль направления [111] с поляризацией вдоль [1 $\bar{1}$ 0]. Спектральный состав рассеянного света локализовался с помощью двойного дифракционного монохроматора со спектральным разрешением 0.8 см^{-1} с использованием охлаждаемого фотоумножителя в режиме счета фотонов.

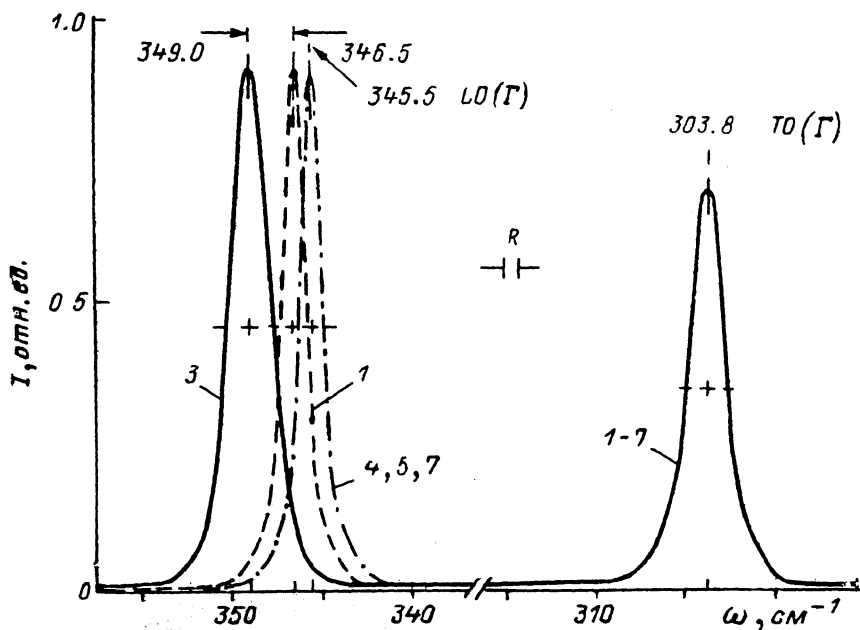
Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичные спектры КРС, полученные при комнатной температуре, в области частот поперечных TO (Γ)- и продольных LO (Γ)-фононов исследованных образцов приведены на рисунке. Поперечные оптические фононы не образуют связанных состояний с продольными плазменными колебаниями, т. е. спектр КРС TO (Γ)-фононами не зависит от концентрации носителей заряда. Поэтому из анализа спектров КРС TO (Γ)-фононами можно получить информацию о деформациях, возникающих в легированных кристаллах, и о микровключениях второй фазы. Как видно из рисунка, линии в спектре КРС TO (Γ)-фононами имеют одно и то же значение частоты $\omega_{TO(\Gamma)} = (303.3 \pm 0.2) \text{ см}^{-1}$ и одну и ту же ширину $\Gamma_{TO(\Gamma)} = (2.4 \pm 0.1) \text{ см}^{-1}$. Если учесть, что в легированных РЗЭ образцах их концентрация, по данным ЭПР, менялась на несколько порядков и в поликристаллическом образце 4 составляла $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то можно сделать вывод лишь о небольших искажениях кристаллической решетки InP при замещении атома индия редкоземельным атомом. Отметим, что спектр ЭПР образца 4 соответствует кубическому центру Yb³⁺.

Из анализа спектров КРС с участием LO (Γ)-фононов и плазменных колебаний может быть получена количественная информация о параметрах носителей заряда в образцах, легированных РЗЭ. На рисунке спектры КРС с участием LO (Γ)-фононов и плазменных колебаний приведены к одинаковой амплитуде. Известно, что в полужолирующем фосфиде индия, где можно пренебречь плаз-

менным вкладом, частота и ширина линии продольных фононов соответственно равны $\omega_{LO(\Gamma)} = 345.5 \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma_{LO} = 1.4 \text{ см}^{-1}$ [5]. В исследованных образцах такие значения $\omega_{LO(\Gamma)}$ и Γ_{LO} наблюдались только у образцов 4, 5 и 7. В остальных образцах полученные линии были сдвинуты в сторону высоких частот и уширены. Значения частот и ширины линий $TO(\Gamma)$ - и $LO(\Gamma)$ -фононов, а также высокочастотных плазмон-фононных мод приведены в табл. 2.

Наблюдаемое смещение линии КРС в области частот продольных оптических фононов не может быть объяснено наличием внутренних напряжений в образцах, поскольку таковое не наблюдается для $TO(\Gamma)$ -фононов. Кроме того, такие напряжения должны были бы приводить к обратному по знаку сдвигу частоты. Таким образом, это смещение линии и ее уширение с очевидностью связаны с плазмонным вкладом, т. е. обусловлены связанными фонон-плазмонными



Спектры КРС с учетом $TO(\Gamma)$ -, $LO(\Gamma)$ -фононов и связанных плазмон-фононных колебаний для различных кристаллов n -InP.

Номера спектров соответствуют номерам образцов в табл. 1. $T = 300 \text{ К}$, спектральное разрешение 0.8 см^{-1} .

состояниями. Расчетные значения концентраций и подвижностей заряда, полученные с учетом плазмонного и расщепленного затуханий, приведены в табл. 2. При этом учитывалось, что для кристаллов n -InP при возбуждении в области прозрачности доминирующим механизмом КРС связанными плазмон-фононными колебаниями является механизм, обусловленный деформационным потенциалом и электрооптическим эффектом [3-6].

В легированных образцах InP (1 и 2) концентрация электронов при комнатной температуре составляет $(2-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Поскольку монокристалл (образец 2) получался из поликристаллического фосфида индия, также полученного в кварцевом тигле (образец 1), можно утверждать, что в процессе роста кристалла новые доноры не вводятся. Скорее всего, происходит частичная компенсация остаточных доноров в исходном материале, что приводит к наблюдаемому снижению подвижности носителей заряда. Попытка легирования иттербием непосредственно в процессе роста кристалла с добавкой в шихту металлического иттербия дает отрицательный результат (образец 3). При этом почти на порядок увеличивается концентрация электронов, что скорее всего обусловлено введением новых доноров, как нам представляется, за счет частичного раскисления материала контейнера. Методом ЭПР в образце 3 иттербий обнаружен не был. Легирование редкоземельными элементами в другой группе образцов проводилось в процессе синтеза в бескислородном контейнере (нитрид

Таблица 2

Частоты и ширины линий, соответствующих $\Gamma_0(\Gamma)$, $LO(\Gamma)$ -фононам (ω_{Γ_0} , Γ_{Γ_0} , ω_{LO} , Γ_{LO}) и высокочастотным плазмон- $LO(\Gamma)$ -фононным модам (ω_+ , Γ_+), (в см^{-1}) и расчетные значения концентрации (в см^{-3}) и подвижности (в $\text{В}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$) свободных носителей заряда для кристаллов InP, выращенных различными способами

№ образца	ω_{Γ_0}	Γ_{Γ_0}	ω_{LO}	Γ_{LO} *	ω_+	Γ_+ *	n	μ
1	303.8	2.4	—	—	346.5	1.5	$2.8 \cdot 10^{16}$	5800
2	303.8	2.4	—	—	346.2	1.6	$1.9 \cdot 10^{16}$	2220
3	303.8	2.4	—	—	349.0	2.6	$9.4 \cdot 10^{16}$	2010
4	303.8	2.5	345.5	1.4	—	—	$< 10^{15}$	—
5	303.8	2.4	345.5	1.4	—	—	$< 10^{15}$	—
6	303.8	2.4	—	—	346.2	1.5	$\sim 1.0 \cdot 10^{16}$	4100
7	303.8	2.4	345.5	1.4	—	—	$< 10^{15}$	—

Примечание. * В указанных значениях ширины линий (полная ширина линии на половине ее высоты) не учитывается поправка на спектральную ширину щелей, равную 0.8 см^{-1} .

бора). Образец 4 является контрольным, т. е. представляет собой образец полукристаллического материала, используемого в качестве шихты при выращивании монокристалла. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при этом удается резко понизить концентрацию остаточных доноров как в синтезированных образцах, так и в монокристаллах. Исключение составляет образец, легированный европием (6), в котором концентрация электронов соответствует легированным образцам. Объяснить этот факт можно тем, что уже в исходном материале (шихте) европий, хотя и содержится в больших концентрациях до 10^{20} см^{-3} , по данным ЭПР, находится в связанном состоянии в виде пар $\text{Eu}-\text{Eu}^{[6]}$ (по-видимому, через атом фосфора). Поэтому при выращивании монокристалла атом европия не может активно взаимодействовать с вводимыми в процессе роста технологическими примесями. В то же время, по данным ЭПР, в исходном материале образцов 5 и 7 иттербий и эрбий находятся в виде кубических центров Yb^{3+} и Er^{3+} в концентрациях $5 \cdot 10^{19}$ и $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно (РЗ атом в узле индия в решетке InP). В процессе роста кристалла эти примесные атомы активно взаимодействуют с технологическими примесями, образуя устойчивые химические соединения. Поскольку в монокристаллах $\text{InP}\langle\text{Yb}\rangle$ и $\text{InP}\langle\text{Er}\rangle$ методом ЭПР РЗ атомов зарегистрировать не удалось, можно предположить, что в процессе выращивания монокристалла они в составе образующихся химических соединений выводятся в шлак.

В заключение авторы приносят благодарность Б. П. Захарчене за обсуждение результатов и К. Ф. Штельмаху и И. Л. Лихолиту за проведение экспериментов по ЭПР.

Список литературы

- [1] Захаренков Л. Ф., Мастеров В. Ф., Хохрякова О. Д. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 2. С. 347—349.
- [2] Гацов В. А., Гореленок А. Т., Карпенко С. Л., Машурин В. В., Сейсян Р. П. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 12. С. 2148—2151.
- [3] Baïramov B. Kh., Ipatova I. P., Torogov V. V., Irmer G., Monecke J., Jahne E., Naukarinen K., Tuomi O. // Proc. 18 Int. Conf. Phys. Semicond. Stockholm, 1987. P. 701.
- [4] Байрамов В. Х., Ипатова И. П., Ирмер Г., Монеке И., Топоров В. В. // Фосфид индия в полупроводниковой электронике. Кшинев, 1989. С. 236.
- [5] Baïramov B. Kh., Ipatova I. P., Milorava V. A., Torogov V. V., Naukarinen K., Tuomi T., Irmer G., Monecke J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 5722.
- [6] Захаренков Л. Ф., Марков С. И., Мастеров В. Ф., Штельмах К. Ф. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 10. С. 1841—1842.

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

Получена 11.04.1989
Принята к печати 19.04.1989

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина