

## Электрические свойства твердых растворов на основе GaSb (GaInAsSb, GaAlSb, GaAlAsSb) в зависимости от состава

© Т.И. Воронина, Б.Е. Джуртанов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 августа 1997 г. Принята к печати 15 сентября 1997 г.)

Исследованы электрофизические свойства GaSb и твердых растворов на его основе GaInAsSb, GaAlSb, GaAlAsSb. Показано, что концентрация носителей тока и подвижность во всех этих материалах в основном определяется структурными дефектами  $V_{Ga}Ga_{Sb}$ , концентрация которых практически линейно уменьшается с уменьшением содержания GaSb в твердых растворах. Выявлена зависимость параметров твердых растворов от концентрации этих структурных дефектов. Показана возможность уменьшения их концентрации путем использования нейтрального растворителя Pb и редкоземельных элементов.

Интерес к исследованию GaSb и изоуперодных твердых растворов на его основе обусловлен тем, что эти материалы широко используются для создания оптоэлектронных приборов в инфракрасной области спектра (1.3 ÷ 2.5 мкм), в том числе лазеров, светодиодов, быстродействующих фотодиодов, лавинных фотодиодов и т.д. Проведенное нами ранее всестороннее изучение гальваномагнитных и фотоэлектрических свойств GaSb и твердых растворов, близких по составу к GaSb (GaIn<sub>x</sub>AsSb ( $x = 0.1 \div 0.2$ ), GaAl<sub>x</sub>Sb ( $x = 0.1$ ), GaAl<sub>x</sub>AsSb ( $x = 0.34$ ) [1–6]), позволили в каждом материале выявить основные факторы, определяющие качество и степень совершенства кристаллов, природу носителей заряда в них, их концентрацию, подвижность, энергию активации. Настоящая работа посвящена выявлению общих закономерностей для всех исследованных соединений, касающихся электрических и фотоэлектрических свойств этих материалов, а также их динамики в зависимости от состава твердого раствора и некоторых технологических особенностей его получения. В статью включены и совершенно новые данные по исследованию этих твердых растворов в более широком диапазоне изменения состава: исследован GaAl<sub>x</sub>Sb при  $x = 0.34$  и GaAl<sub>x</sub>AsSb при  $x = 0.5$ . Результаты этой работы, мы надеемся, дадут возможность правильно подходить к решению технологических задач для получения более совершенного материала с нужной шириной запрещенной зоны, с определенной концентрацией носителей тока и их подвижностью.

Все исследованные нами материалы, как бинарный GaSb, так и тройные и четверные твердые растворы, были получены методом жидкофазной эпитаксии при температурах 550 ÷ 650 °C на подложках GaSb. В эпитаксиальных слоях GaSb и твердых растворах компенсационным методом измерялись проводимость, эффект Холла, подвижность, магнитосопротивление, определялись концентрация акцепторов и доноров, энергия активации примесей, а также по данным фотопроводимости и электролюминесценции — ширина запрещенной зоны. Исследования гальваномагнитных эффектов производились на образцах прямоугольной формы с контактами из

индия на поверхности эпитаксиальной пленки в интервале температур  $T = 77 \div 300$  К и в магнитных полях до 10 кЭ.

### Антимонид галлия

Остановимся вначале на электрофизических свойствах GaSb, которые, как оказалось, определяют во многом параметры твердых растворов, полученных на основе этого бинарного материала.

В результате проведенных исследований эпитаксиальных слоев антимонида галлия, выращенных на подложках *p*-GaSb, толщиной 80 ÷ 200 мкм (подложка удалялась), было установлено, что специально не легированный эпитаксиальный GaSb, выращенный жидкостной эпитаксией, так же как и объемный, выращенный методами Чохральского или Бриджмена, всегда имеет *p*-тип проводимости с концентрацией дырок  $p = (1 \div 2) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, подвижностью  $\mu = 600 \div 700$  см<sup>2</sup>/В · с при  $T = 300$  К и  $p = (2 \div 3) \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $\mu = 2000 \div 3000$  см<sup>2</sup>/В · с при  $T = 77$  К (см. табл. 1 и 2). Ширина запрещенной зоны в GaSb при  $T = 77$  К составляет  $E_g = 0.78$  эВ.

Из температурных зависимостей коэффициента Холла  $R$ , проводимости  $\sigma$  и концентрации дырок  $p$ , определенной с помощью циклотронного резонанса, а также из фотоэлектрических измерений, в антимониде галлия было установлено существование 3-х акцепторных уровней: мелкого уровня с энергией активации  $E_{A1} = 0.011 \div 0.017$  эВ, обусловленного неконтролируемыми примесями, входящими в исходные компоненты, и двух глубоких с  $E_{A2} = 0.03 \div 0.035$  эВ и  $E_{A3} = 0.07 \div 0.09$  эВ, которые приписываются двухзарядному структурному дефекту. Эти результаты согласуются с более ранними данными, полученными в работах [7–8], где показано, что в кристаллах GaSb определяющим рассеивающим центром является природный структурный дефект кристаллической решетки — вакансия галлия и галлий на месте сурьмы ( $V_{Ga}Ga_{Sb}$ ). Концентрация этих структурных дефектов определяет в GaSb концентрацию дырок и их подвижность.

Перед нами стояла задача — найти эффективные способы уменьшения концентрации этих структурных дефектов, что привело бы к повышению качества кристаллов.

Можно было предположить, что концентрация природных структурных дефектов, связанных со стехиометрией, зависит от соотношения атомов сурьмы и галлия в растворе–расплаве, из которого растет эпитаксиальная пленка. Нами был предложен метод изменения этого соотношения путем введения в раствор–расплав свинца в качестве нейтрального растворителя. В результате приведенная концентрация сурьмы в расплаве  $X_{Sb}^* = [Sb]/[Sb + Ga]$  могла изменяться от  $X_{Sb}^* = 0.125$  (без свинца) до  $X_{Sb}^* = 0.875$ . Это привело к поразительным результатам. На рис. 1 представлена зависимость концентрации дырок при  $T = 300$  К и подвижности при  $T = 77$  К от приведенной концентрации сурьмы. Видно, что концентрация дырок резко падает при росте  $X_{Sb}^*$ , достигая минимума при  $X_{Sb}^* = 0.8$  (в ряде случаев в этой области были даже получены образцы  $n$ -типа проводимости), а затем снова растет. Подвижность максимальна при  $X_{Sb}^* \approx 0.6$ , резко падает вблизи  $X_{Sb}^* = 0.8$ , а затем снова возрастает.

Для определения концентрации доноров и акцепторов в кристаллах GaSb, выращенных из растворов–расплавов с различным  $X_{Sb}^*$ , использовались темпера-

турные зависимости концентрации и подвижности носителей тока. В предположении, что подвижность определяется рассеянием на ионах примеси и колебаниях решетки, с использованием формулы Брукса–Херринга для зависимости подвижности от концентрации ионов примеси вычислялись концентрации глубоких и мелких акцепторов, а также доноров. Было установлено, что концентрация структурных дефектов с  $E_{A2} = 0.033$  эВ непрерывно падает от  $2.7 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> в исходном образце с  $X_{Sb}^* = 0.125$  до  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> при  $X_{Sb}^* = 0.8$  (см. рис. 1). При дальнейшем увеличении концентрации сурьмы в растворе–расплаве концентрация дырок снова резко возрастает, но за счет мелких примесей ( $E_{A1} \approx 0.017$  эВ), а концентрация глубоких структурных дефектов остается по-прежнему достаточно низкой  $\sim 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. В работе [1] удалось получить образцы GaSb, выращенные из сильно обогащенного сурьмой раствора–расплава ( $X_{Sb}^* = 0.875$ ) в условиях, исключающих попадание в кристалл в процессе эпитаксиального роста мелких примесей (использовалась лейкосапфировая кассета и сурьма чистотой 99.9999%). В результате был получен GaSb с  $p = 6.8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и  $\mu = 6770$  см<sup>2</sup>/В·с при 77 К, концентрация глубоких акцепторов упала до  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, а мелких составляла  $3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Таким образом, изменение соотношения галлия и сурьмы в растворе–расплаве позволяет получать чистые кристаллы GaSb, а также изолирующий антимоид галлия (в области  $X_{Sb}^* = 0.8$ ) с очень низкой концентрацией носителей тока вплоть до  $p = 10^{13}$  см<sup>-3</sup> при 77 К, который находит применение в качестве буферного слоя в технологической практике.

Эффект уменьшения числа структурных дефектов в GaSb достигался нами также при легировании раствора–расплава редкими землями (Gd, Yb) [1]. Концентрация глубоких акцепторов понижалась от  $1 \cdot 10^{17}$  до  $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, при этом, правда, возрастала концентрация мелких примесей. Можно предположить, что происходила диффузия вакансий галлия к редкоземельному атому и образование мелкого вакансионного кластера вокруг него, что препятствовало образованию структурных дефектов  $V_{Ga}Ga_{Sb}$  и уменьшало их концентрацию.

### Твердые растворы на основе GaSb

Чтобы расширить оптический диапазон работы приборов в инфракрасной области, широко используются тройные и четверные твердые растворы на основе GaSb: GaInAsSb, GaAlAsSb, GaAlSb и другие.

Расчетная ширина запрещенной зоны  $E_g$  в твердых растворах GaIn<sub>x</sub>AsSb и GaAl<sub>x</sub>AsSb, изопериодных с подложкой GaSb, представлена на рис. 2 (сплошные линии) в зависимости от состава твердого раствора:  $E_g = F(1 - x)$ . Расчет производился по эмпирическим формулам и данным, взятым из работ [9–10]. Как следует из кривых, с ростом  $x$  в твердых растворах GaIn<sub>x</sub>AsSb ширина запрещенной зоны по сравнению с  $E_g$  в GaSb (0.79 эВ) уменьшается, а в GaAl<sub>x</sub>AsSb — значительно увеличивается.

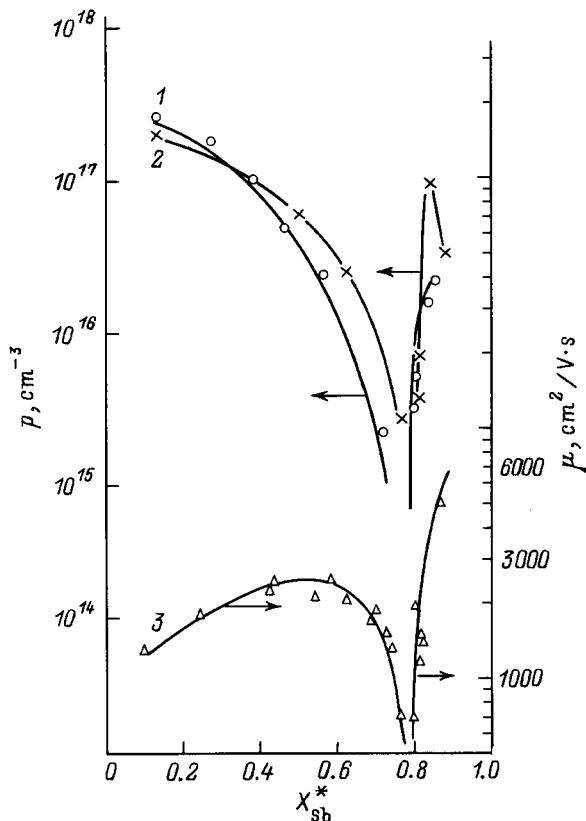


Рис. 1. Концентрация дырок  $p$  при 300 К (1), подвижность  $\mu$  при 77 К (3) и концентрация структурных дефектов  $N_{A2}$  (2) в зависимости от приведенной концентрации сурьмы  $X_{Sb}^*$ .

## Твердый раствор GaInAsSb

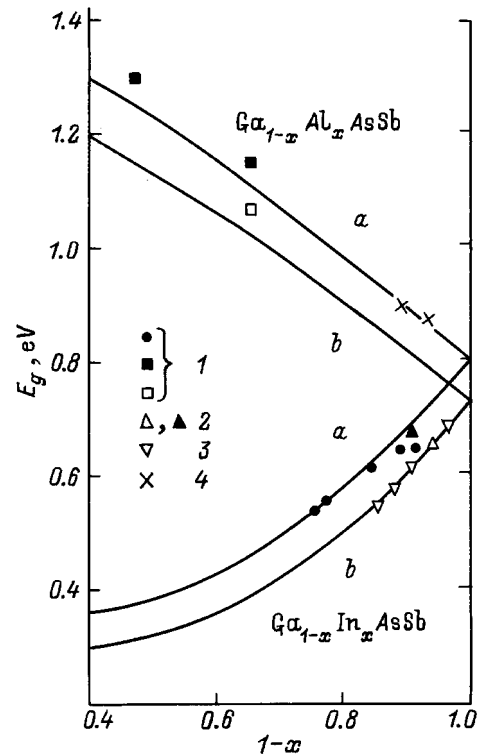
Известно, что твердый раствор  $\text{GaIn}_x\text{AsSb}$  может быть изопериодным GaSb (при  $x \leq 0.25$ ) и изопериодным InAs ( $x \geq 0.7$ ). При промежуточных значениях  $x$  лежит область несмешиваемости. Мы изучали свойства  $\text{GaInAsSb}$  во всем диапазоне существования твердого раствора, изопериодного GaSb, т.е. когда  $x < 0.25$ , а именно при  $x = 0.1, 0.15$  и  $0.22$ . Можно ожидать, что их электрофизические свойства не будут сильно отличаться от свойств GaSb.

С целью уточнения энергетической структуры и определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  в твердых растворах  $\text{GaInAsSb}$  были изучены спектральные характеристики фотопроводимости. Ширина запрещенной зоны, определенная по полуспаду длинноволнового края собственной фотопроводимости для твердых растворов разного состава, приведена в табл. 1 и на рис. 2 (точки). Экспериментальные результаты довольно хорошо согласуются с расчетными и показывают при  $T = 77$  К изменение  $E_g$  от  $0.79$  эВ (в GaSb) до  $0.565$  эВ в  $\text{GaIn}_x\text{AsSb}$  при  $x = 0.22$ . На рис. 2 для иллюстрации показаны также экспериментальные данные для  $E_g$  в  $\text{GaInAsSb}$ , взятые из работы [11].

Толщина исследованных эпитаксиальных слоев твердого раствора зависела от содержания индия в нем: слои с  $x \approx 0.1$  были толстыми ( $\sim 100$  мкм) и можно было удалить подложку, а при  $x = 0.15 \div 0.22$  толщина слоев составляла  $5$  мкм и сошлифовать подложку было невозможно. Измерения поэтому проводились на образцах с подложкой  $n$ -типа проводимости ( $\text{GaSb:Te}$ ), а также на образцах с промежуточным изолирующим слоем антимоноида галлия, выращенного в присутствии нейтрального растворителя — свинца (см. выше).

Можно ожидать, что по мере замещения атомов галлия в решетке атомами индия вероятность образования структурных дефектов  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$  уменьшается, и концентрация глубоких акцепторов в кристаллах будет снижаться.

Из температурных зависимостей коэффициента Холла, проводимости и подвижности, а также из спектральной зависимости фотопроводимости были определены основные параметры материала — концентрация мелких ( $N_{A1}$ ) и глубоких ( $N_{A2}$ ) акцепторов, концентрация доноров ( $N_D$ ), энергии активации примесей ( $E_{A1}, E_{A2}, E_{A3}, E_{A4}$ ), ширина запрещенной зоны  $E_g$ , которые приведены в табл. 1. Основным результатом состоит в том, что в твердом растворе обнаружены те же глубокие акцепторы с энергией активации  $E_{A2} \approx 0.03$  и  $E_{A3} \approx 0.07$  эВ, которые существуют в GaSb, а также мелкие акцепторы с  $E_{A1} = 0.008 \div 0.014$  эВ. Концентрация глубоких акцепторов  $N_{A2}$ , как и ожидалось, всегда падает с ростом величины  $x$  в твердом растворе  $\text{GaIn}_x\text{AsSb}$ . К сожалению, это не приводит к сильному росту подвижности носителей тока, так как и в образцах с промежуточным изолирующим слоем, и в образцах на подложке  $n\text{-GaSb:Te}$  с ростом  $x$  одновременно с уменьшением



**Рис. 2.** Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава твердого раствора при 77 (a) и 300 (b) К. Данные: 1 — настоящая работа, 2 — [11], 3 — [9], 4 — [14].

числа глубоких акцепторов растет концентрация мелких акцепторов. Анализируя их природу, можно заметить, что фон мелких примесных уровней зависит от навесок, используемых в расплаве. Наименьшим содержанием как доноров, так и акцепторов  $N_{A1}$  характеризуются эпитаксиальные слои, выращенные из расплава, приготовленного из бинарных компонентов — InAs и GaSb. По всей видимости, концентрация мелких акцепторов растет за счет неконтролируемых примесей в In, Ga, Sb.

До сих пор мы говорили о свойствах твердых растворов  $\text{GaInAsSb}$ , специально не легированных примесями. На практике часто возникает необходимость легировать их различными донорными или акцепторными примесями. Исследовалось поведение примесей Ge, Cd, Zn и Te, которые вводились в твердый раствор  $\text{GaIn}_{0.1}\text{AsSb}$  в процессе выращивания из легированной жидкой фазы. Толщина слоев была  $\sim 100$  мкм, подложка удалялась. При легировании примесями Ge, Cd и Zn материал сохранял  $p$ -тип проводимости. Наибольшая концентрация дырок достигалась при легировании германием ( $p > 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Интересно, что при этом в образцах росла одновременно концентрация и доноров, и акцепторов, т.е. Ge проявлял амфотерные свойства с преобладающим встраиванием в решетку как акцепторная примесь. При легировании Cd и Zn в твердом растворе растет лишь концентрация акцепторов, предельная концентрация дырок  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Таблица 1.

N образца	Состав Ga <sub>1-x</sub> In <sub>x</sub> As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub>		Исходные компоненты	p, 10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>		μ, см <sup>2</sup> /В·с		E <sub>A</sub> , эВ				{N <sub>D</sub> , N <sub>A</sub> }, 10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>			E <sub>g</sub> , эВ
	x	y		300 К	77 К	300 К	77 К	E <sub>A1</sub>	E <sub>A2</sub>	E <sub>A3</sub>	E <sub>A4</sub>	N <sub>D</sub>	N <sub>A1</sub>	N <sub>A2</sub>	77 К
1	0	100	Ga, GaSb	17	4	550	2250	0.015	0.03	0.07	—	0.1	1	27	0.79
2	0.11	0.93	In, Sb, GaSb, InAs	6.2	1.5	465	1870	0.008	0.03	—	—	1.7	4.4	2.5	0.65
3	0.155	0.863	In, Sb, GaSb, InAs	9.4	0.59	365	1950	0.008	0.035	0.073	—	3.3	4.3	1.3	0.605
4	0.22	0.81	InSb, GaSb, InAs	3	0.6	500	2850	0.01	0.03	0.07	—	1.4	2.5	1.9	0.565
5*	0.092	0.93	In, Sb, GaSb, InAs	6.6	1.2	370	1100	0.009	0.038	—	—	3	5.7	2.5	0.64
6*	0.156	0.864	In, Sb, GaSb, InAs	70	3.4	118	377	0.003	0.038	—	0.1	8.5	12	3	0.605
7*	0.217	0.836	In, Sb, Ga, InAs	30	17	187	304	0.0014	—	—	0.1	20	40	—	0.57

Примечание. \*Подложка n-GaSb:Te без промежуточного изолирующего слоя.

Таблица 2.

Состав	p, 10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>		μ, см <sup>2</sup> /В·с		E <sub>A</sub> , эВ				{N <sub>D</sub> , N <sub>A</sub> }, 10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>			E <sub>g</sub> , эВ
	300 К	77 К	300 К	77 К	E <sub>A1</sub>	E <sub>A2</sub>	E <sub>A3</sub>	E <sub>A4</sub>	N <sub>D</sub>	N <sub>A1</sub>	N <sub>A2</sub>	77 К
GaSb	17	4.0	550	2250	0.015	0.035	0.07	—	0.1	1.0	27	0.79
GaAl <sub>0,1</sub> Sb	5.6	0.82	670	2600	0.015	0.03	—	—	1.0	1.7	6.2	0.9
GaAl <sub>0,34</sub> Sb	4.0	0.29	320	1300	0.009	0.034	—	—	0.15	0.8	4.0	—
GaAl <sub>0,34</sub> AsSb	6.0	1.5	300	1130	0.009	0.03	—	—	1.3	5.7	6.9	1.2
GaAl <sub>0,5</sub> AsSb	97	0.8	420	1600	0.009	0.034	—	0.15	0.67	1.5	5.0	1.35

Очень интересно поведение Te в GaInAsSb. Обычно теллур является донором, который в полупроводниках p-типа проводимости может быть компенсирующей примесью. Однако в твердом растворе GaInAsSb поведение теллура оказалось сложнее. При выращивании тонких (5 мкм) эпитаксиальных слоев твердого раствора GaInAsSb на подложках GaSb, легированных Te, происходит диффузия Te в слой, который становится слабо легированным Te, что влияет на электрофизические свойства выросшего эпитаксиального слоя твердого раствора. В слоях, выращенных на подложках, легированных теллуrom, без буферного слоя, в несколько раз падает подвижность и возрастают как концентрация доноров, так и концентрация акцепторов. Кроме акцепторных структурных дефектов с энергией активации E<sub>A2</sub> = 0.38 эВ проявляется новый акцепторный уровень с E<sub>A4</sub> = 0.1 эВ (см. табл. 1). Мы считаем, что этот глубокий акцептор создается теллуrom, продифундировавшим из подложки, в сочетании с вакансией галлия в решетке твердого раствора (V<sub>Ga</sub>Te). Возможность существования такого центра в кристаллах GaSb проанализирована в работе [12], и уровень с такой энергией наблюдался в спектрах люминесценции слоев GaSb, компенсирован-

ных Te [13]. Таким образом, теллур оказывает двойное действие: во-первых, входит в решетку твердого раствора как компенсирующий донор, а во-вторых, образует новый глубокий структурный дефект.

Подвижность в слоях этих твердых растворов имела тот же температурный ход, что и в нелегированных образцах, выращенных на подложках с буферным слоем, но ее значения были сильно занижены во всем температурном интервале (см. табл. 1). Это говорит не только о большем числе примесей в этих образцах, но и о существовании какого-то дополнительного механизма рассеяния дырок, подавляющего подвижность. Обнаружение в этих образцах продольного магнитосопротивления, отрицательной фотопроводимости может быть объяснено существованием в материале неоднородно распределенных заряженных центров, в нашем случае, видимо, связанных с теллуrom, продифундировавшим в твердый раствор. Измеряемая подвижность в таких образцах определяется, следовательно, не только рассеянием на ионах примеси μ<sub>I</sub> и колебаниях решетки μ<sub>L</sub>, но и этим дополнительным механизмом рассеяния, дающим вклад в подвижность μ<sub>S</sub>:

$$1/\mu = 1/\mu_I + 1/\mu_L + 1/\mu_S. \quad (1)$$

Согласно теории эффективной среды [14], для продольного магнитосопротивления  $(\Delta\rho/\rho)^{\parallel}$  в кристаллах, содержащих скопления примесей или точечных дефектов, можно написать следующие выражения:

$$(\Delta\rho/\rho)^{\parallel} = 0.3f(\mu_0 H/c)^2, \quad (2)$$

$$\mu = \mu_0 \left[ \left(1 - \frac{3}{2}f\right) / \left(1 - \frac{3}{4}f\right) \right], \quad (3)$$

где  $\mu_0$  — истинная подвижность в матрице кристалла,  $f$  — доля объема, занятого неоднородностями. Расчет для подвижности и продольного магнитосопротивления, измеренных во всех образцах, выращенных на GaSb:Te без буферного слоя, показал, что доля объема, занятая неоднородностями, составляет  $f = 0.4 \div 0.56$ , в то время как в образцах на изолирующей подложке  $f \simeq 0.15$ . Найдя из (2) и (3)  $\mu_0$ , можно определить  $\mu_1$  из выражения

$$1/\mu_0 = 1/\mu_1 + 1/\mu_L,$$

и следовательно,  $N_A$  и  $N_D$ , а также  $\mu_S$  из (1). Был определен радиус области пространственного заряда кластеров  $R_{cl} = 630 \text{ \AA}$  и их концентрация  $N_{cl} = 5.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  для  $\text{GaIn}_{0.15}\text{AsSb}$ , выращенного без буферного слоя. Таким образом, теллур, диффундирующий из подложки в достаточно тонкие эпитаксиальные слои, может сильно влиять на качество твердых растворов и оказаться решающим фактором при создании приборов. Естественно, что при диффузии Te из подложки концентрация Te в твердом растворе невелика и плохо контролируема. При введении Te специально в твердый раствор в процессе эпитаксиального выращивания она может быть значительно увеличена. При концентрации Te  $> 10^{-3}$  ат% происходит перекомпенсация дырок и твердый раствор становится  $n$ -типа проводимости. После этого концентрация электронов в нем сильно растет с ростом концентрации Te, достигая  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Впервые были определены коэффициенты сегрегации для Te, Zn, Ge и Cd в твердом растворе  $\text{GaInAsSb}$ :  $C_{Ge} = 0.2$ ,  $C_{Cd} = 0.03$ ,  $C_{Zn} = 0.04$ ,  $C_{Te} \simeq 0.7$ .

Изучив электрические свойства твердых растворов  $\text{GaInAsSb}$  и установив, что они во многом аналогичны электрическим свойствам антимонида галлия GaSb, мы предположили, что использованные нами методы понижения концентрации структурных дефектов в GaSb, увеличения подвижности и получения материала с нужными электрическими параметрами могут быть применены и для твердых растворов.

С этой целью в  $\text{GaInAsSb}$  было изучено влияние легирования редкоземельными металлами (иттербием) на спектры фотолюминесценции. Было установлено, что достаточно большое количество иттербия ( $\sim 0.01$  ат%) приводит к исчезновению в спектрах фотопроводимости максимума, связанного с фотоионизацией центра  $0.1 \text{ эВ}$  и залечивающего структурный дефект ( $V_{\text{Ga}}\text{Te}$ ). При этом подвижность носителей тока увеличивается на порядок и составляет для дырок в образцах с  $p = (1 \div 2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$   $\mu = 1.5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при  $T = 77 \text{ К}$ . В настоящее время

проводится исследование твердых растворов  $\text{GaInAsSb}$ , выращенных в растворе свинца, с целью уменьшения концентрации структурных дефектов. Результаты будут опубликованы позднее.

## Твердые растворы GaAlSb и GaAlAsSb

Если в предыдущем разделе мы рассмотрели свойства узкозонных твердых растворов, образованных на основе GaSb, то теперь перейдем к рассмотрению широкозонных твердых растворов.

Как уже говорилось выше, к соединениям, близким по составу к GaSb, но имеющим большую ширину запрещенной зоны  $E_g$ , относятся тройные и четверные твердые растворы, содержащие алюминий, в частности GaAlSb и GaAlSbAs.

Данные по ширине запрещенной зоны в  $\text{GaAl}_x\text{AsSb}$ , полученные нами из спектров электролюминесценции, подтвердили теоретически ожидаемый результат: многокомпонентные твердые растворы, в состав которых входит Al, являются более широкозонными, чем GaSb, и ширина запрещенной зоны линейно растет с концентрацией Al (см. рис. 2). Было определено, что при  $T = 77 \text{ К}$   $E_g = 1.15 \text{ эВ}$  для  $x = 0.34$  и  $E_g = 1.33 \text{ эВ}$  для  $x = 0.5$ . Экспериментальные значения нанесены точками на рис. 2. Для иллюстрации на этом же рисунке представлены экспериментальные значения  $E_g$  для тройного твердого раствора GaAlSb, полученные из спектров фотолюминесценции и электролюминесценции в работе [15]. В обоих соединениях наблюдается почти линейный рост  $E_g$  с увеличением  $x$ .

Мы исследовали гальваномагнитные свойства ( $\sigma$ ,  $R$ ,  $\mu$ ) в GaAlSb двух составов ( $\text{GaAl}_{0.1}\text{Sb}$  и  $\text{GaAl}_{0.34}\text{Sb}$ ) и GaAlAsSb также двух составов ( $\text{GaAl}_{0.34}\text{SbAs}$  и  $\text{GaAl}_{0.5}\text{SbAs}$ ). Твердые растворы были выращены методом жидкофазной эпитаксии на подложках  $n$ -GaSb. Толщина пленок GaAlAsSb была  $\sim 7 \text{ мкм}$ , а GaAlSb до  $100 \text{ мкм}$ . Пленка от подложки в первом случае была изолирована потенциальным барьером, а в случае GaAlSb подложка удалялась. Параметры измерялись в интервале температур  $77 \div 300 \text{ К}$  как в чистых твердых растворах, так и в образцах, легированных германием.

Следует отметить, что если GaAlAsSb был во всем диапазоне изменения концентрации Al изопериодным с подложкой GaSb (постоянная решетки  $a = 6.09 \text{ \AA}$ ), то в тройном твердом растворе GaAlSb рассогласование с подложкой возрастало с увеличением концентрации Al (постоянная решетки твердого раствора изменялась от  $6.09 \text{ \AA}$  при  $x = 0.1$  до  $6.13 \text{ \AA}$  при  $x = 0.34$ ).

Все нелегированные образцы имели  $p$ -тип проводимости и при  $T = 300 \text{ К}$  концентрацию носителей тока  $p = 5.6 \cdot 10^{16} \div 9.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и подвижность  $\mu = 420 \div 670 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , а при  $T = 77 \text{ К}$   $p = 3 \cdot 10^{15} \div 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu = 1130 \div 2600 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  (см. табл. 2).

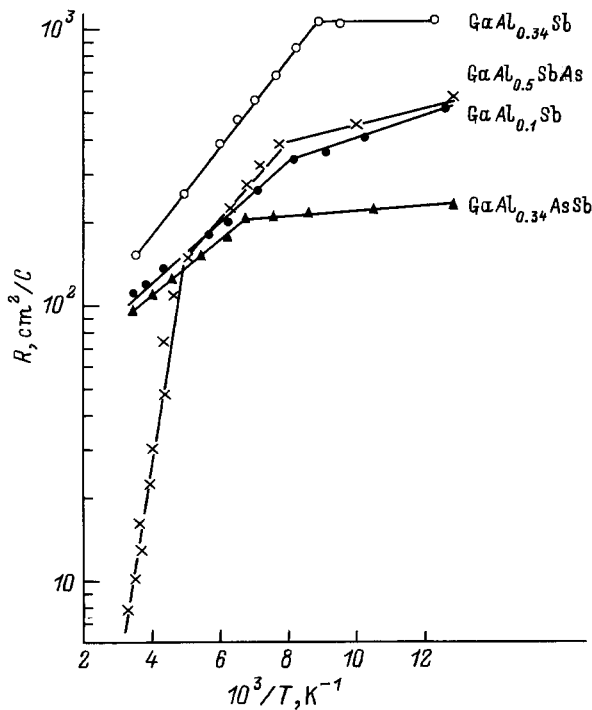


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла для твердых растворов GaAl<sub>x</sub>Sb и GaAl<sub>x</sub>AsSb.

На рис. 3 представлена температурная зависимость коэффициента Холла для двух образцов тройных твердых растворов GaAl<sub>0.1</sub>Sb и GaAl<sub>0.34</sub>Sb и двух образцов четверных твердых растворов GaAl<sub>0.34</sub>SbAs и GaAl<sub>0.5</sub>SbAs. Четко видны экспоненциальные наклоны, указывающие на существование двух или трех видов акцепторных уровней. Как уже ранее говорилось, в GaSb — это мелкие акцепторы с  $E_{A1} = 0.009 \div 0.01$  эВ и глубокие структурные дефекты с  $E_{A2} = 0.03 \div 0.034$  эВ. Во всех тройных и четверных твердых растворах эти наклоны сохраняются, а в твердом растворе с большим содержанием алюминия GaAl<sub>0.5</sub>AsSb проявляется еще новый уровень с энергией активации  $E_{A3} = 0.15$  эВ. По-видимому, это — уровень, обусловленный Te, диффундирующим из подложки. Он проявляется, когда концентрация основных структурных дефектов уменьшается, а толщина пленки мала. Этот уровень наблюдался ранее и в GaSb, и в GaInAsSb. Для определения концентрации доноров и акцепторов в образцах мы использовали температурную зависимость подвижности в интервале 77 ÷ 300 К (см. рис. 4). Используя ту же методику расчета, что и для GaInAsSb, находим полную концентрацию ионов примеси в твердом растворе, а также концентрацию доноров и акцепторов.

Результаты для исследованных образцов представлены в табл. 2. В ней приведены также параметры GaSb, выращенного по стандартной технологии.

Рассмотрим сначала GaAlSb. Видно, что в нем по сравнению с GaSb концентрация мелких примесей  $N_{A1}$  несколько больше, но с ростом содержания Al их концентрация слегка падает, оставаясь около  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Кон-

центрация структурных дефектов  $N_{A2}$  с  $E_2 = 0.034$  эВ по мере роста содержания Al в твердом растворе монотонно уменьшается от  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> в GaSb до  $4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> в GaAl<sub>0.34</sub>Sb. Этого и следовало ожидать, так как Al замещает в кристаллической решетке Ga и тем самым препятствует образованию структурных дефектов  $V_{Ga}GaSb$ . Интересно, что в твердом растворе состава GaAl<sub>0.1</sub>Sb подвижность и при  $T = 300$  К, и при  $T = 77$  К благодаря этому возрастает по сравнению с GaSb. Когда Al больше (в GaAl<sub>0.34</sub>Sb), она резко падает во всем интервале температур, что говорит о появлении дополнительного механизма рассеяния, возможно, обусловленного увеличением рассогласования решеток, так как ни концентрация глубоких акцепторов, ни концентрация мелких примесей не возрастает. В GaAlAsSb картина похожая: число мелких уровней в этом твердом растворе несколько больше, чем в GaSb, но по мере роста доли Al в твердом растворе оно падает. Концентрация же структурных дефектов с  $E_{A2} = 0.034$  эВ в твердом растворе заметно уменьшается с ростом концентрации Al (от  $2.7 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> в GaSb до  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> в GaAl<sub>0.5</sub>SbAs). При этом не наблюдается, однако, роста подвижности, так как она ограничивается появляющимся дополнительным рассеянием на скоплениях точечных дефектов, связанных, возможно, с диффузией теллура в твердый раствор и проявляющегося в появлении еще одного глубокого акцептора с  $E_{A4} = 0.15$  эВ, который отчетливо виден на температурной зависимости  $R$  для образцов GaAl<sub>0.5</sub>Sb.

Таким образом, повышение качества кристаллов твердых растворов за счет уменьшения концентрации структурных дефектов в результате замены атомов галлия атомами алюминия возможно лишь при небольших концентрациях Al, когда  $x$  в твердых растворах не более  $x = 0.1$ . Дальнейший рост концентрации Al приводит

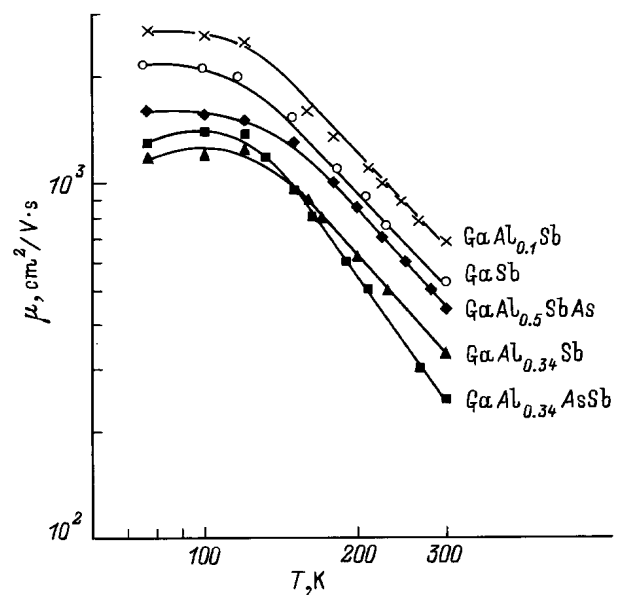


Рис. 4. Температурные зависимости подвижности для твердых растворов GaAl<sub>x</sub>Sb и GaAl<sub>x</sub>AsSb.

к падению подвижности из-за рассеяния на скоплениях дефектов.

Остановимся на возможности легирования твердых растворов, содержащих Al, германием. Детально было исследовано легирование твердых растворов  $\text{GaAl}_{0.1}\text{Sb}$  и  $\text{GaAl}_{0.34}\text{Sb}$ . Концентрация дырок при легировании Ge возрастала: в  $\text{GaAl}_{0.1}\text{Sb}$  от  $p = 5.6 \cdot 10^{16}$  до  $1.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и в  $\text{GaAl}_{0.34}\text{AsSb}$  от  $p = 6 \cdot 10^{16}$  до  $6.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Подвижность носителей тока при этом падала. Из температурной зависимости подвижности описанным выше способом были определены концентрации доноров и акцепторов. Интересно, что Ge в этих твердых растворах проявляет амфотерные свойства: одновременно с преобладающим ростом концентрации акцепторов растет и концентрация доноров, причем только при сильном легировании ( $p > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) начинается замедление роста концентрации доноров. Такое же поведение германия наблюдалось и в четверном твердом растворе  $p\text{-GaInAsSb}$ . Был рассчитан коэффициент сегрегации Ge в  $\text{GaAlSb}$  и  $\text{GaAlAsSb}$ . Он оказался равным  $0.15 \div 0.2$  и был близок по величине к коэффициенту сегрегации в  $\text{GaInAsSb}$ , что еще раз указывает на общность электрических свойств тройных и четверных твердых растворов, близких по составу к  $\text{GaSb}$ .

Подводя итоги, отметим основные результаты работы.

1. Установлено, что как в  $\text{GaSb}$ , так и в изопериодных твердых растворах на его основе  $\text{GaIn}_x\text{AsSb}$  ( $x = 0.1 \div 0.22$ ),  $\text{GaAl}_x\text{As}$  ( $x = 0.1 \div 0.34$ ) и  $\text{GaAl}_x\text{AsSb}$  ( $x = 0.34 \div 0.5$ ) проводимость определяется в основном двухзарядными акцепторами, представляющими собой природные структурные дефекты  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$  (вакансия галлия и галлий на месте сурьмы) с энергиями активации  $E_{A2} = 0.035 \text{ эВ}$  и  $E_{A3} = 0.07 \text{ эВ}$ .

2. Показано, что число структурных дефектов  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$  в твердых растворах  $\text{GaIn}_x\text{AsSb}$ ,  $\text{GaAl}_x\text{Sb}$  и  $\text{GaAl}_x\text{AsSb}$  уменьшается при росте  $x$  по мере замещения атомов Ga соответственно индием или алюминием, концентрация дырок при этом падает, подвижность растет. При  $x > 0.22$  в  $\text{GaIn}_x\text{AsSb}$  и  $x > 0.1$  в  $\text{GaAl}_x\text{Sb}$  и  $\text{GaAl}_x\text{AsSb}$  наблюдается скопление точечных дефектов, уменьшающих подвижность.

3. Концентрацию структурных дефектов в  $\text{GaSb}$  удалось понизить на 2 порядка (от  $2.8 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) путем введения в раствор–расплав нейтрального растворителя — свинца, изменяющего в раствор–расплаве соотношение элементов III и V группы.

4. Концентрация мелких акцепторных примесей в твердых растворах обусловлена чистотой исходных материалов и значительно меньше в твердых растворах, полученных из бинарных соединений.

5. Легирование  $\text{GaSb}$  и твердых растворов  $\text{GaInAsSb}$  редкоземельными примесями (Gd, Yb) позволило повысить подвижность носителей тока путем уменьшения концентрации природных структурных дефектов:  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$  в  $\text{GaSb}$  и акцепторных структурных дефектов  $V_{\text{Ga}}\text{Te}$ , образующихся в твердом растворе  $\text{GaInAsSb}$  при диффузии Te из подложки  $\text{GaSb}:\text{Te}$ .

6. Показана возможность легирования  $\text{GaSb}$  и изопериодных с ним твердых растворов донорными и акцепторными примесями, определены коэффициенты сегрегации для Te, Zn, Cd, Ge.

## Список литературы

- [1] Н.Т. Баграев, А.Н. Баранов, Т.И. Воронина, Ю.Н. Толпаров, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, **11**, вып. 2, 117 (1985).
- [2] А.Н. Баранов, Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, И.Н. Тимченко, З.И. Чугуева, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. ФТП, **23**, 780 (1989).
- [3] А.Н. Баранов, А.Н. Дахно, Б.Е. Джуртанов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, Ю.П. Яковлев. ФТП, **24**, 98 (1990).
- [4] А.Н. Баранов, Т.И. Воронина, А.Н. Дахно, Б.Е. Джуртанов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, Ю.П. Яковлев. ФТП, **24**, 1072 (1990).
- [5] Т.И. Воронина, А.Н. Дахно, Б.Е. Джуртанов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, Ю.П. Яковлев. ФТП, **24**, 1072 (1990).
- [6] Т.И. Воронина, Б.Е. Джуртанов, Т.С. Лагунова, Ю.П. Яковлев. ФТП, **28**, 2001 (1994).
- [7] D.E. Effer, P.J. Effer. J. Phys. Chem. Sol., **25**, 451 (1964).
- [8] Kenshiro Nakashima. Jap. J. Appl. Phys., **20**, 1085 (1981).
- [9] T.C. De Winter, M.A. Pollack, A.K. Strivastava, J.L. Zuskind. J. Electron. Mater., **4**, 729 (1985).
- [10] П.Г. Елисеев. Электрон. промышленность, вып. 8, 49 (1980).
- [11] А.Н. Баранов, А.Н. Именков, А.А. Рогачев, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. ФТП, **20**, 2217 (1986).
- [12] А.С. Кюрегян, И.К. Лазарева, В.М. Стучебников, А.Э. Юнович. ФТП, **6**, 242 (1972).
- [13] А.Н. Баранов, Т.И. Воронина, Н.С. Зимогорова, Л.М. Канская, Ю.П. Яковлев. ФТП, **19**, 1672 (1985).
- [14] M.H. Cohen. Phys. Rev. Lett., **30**, 694 (1973).
- [15] А.Н. Баранова. Автореф. канд. дис. (Л., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electrical properties of solid solutions based on $\text{GaSb}$ ( $\text{GaInAsSb}$ , $\text{GaAlSb}$ , $\text{GaAlAsSb}$ ) and their dependence on composition

T.I. Voronina, B.E. Dgurtanov, T.S. Lagunova, M.A. Sipovskaya, V.V. Sherstnev, Yu.P. Yakovlev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** Electrical properties of  $\text{GaSb}$  and  $\text{GaSb}$ -based solid solutions ( $\text{GaInAsSb}$ ,  $\text{GaAlSb}$ ,  $\text{GaAlAsSb}$ ) were investigated. It has been shown, that the concentration and mobility of charge carriers in all these materials is mainly determined by structural defects  $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$ , their concentration almost linearly lessening with decrease of  $\text{GaSb}$  content in the solid solution. The dependence of the solution parameters on the structural defect concentration was revealed. The possibility of decreasing their concentration by making use of the neutral solvent Pb and rare-earth elements is shown.