

## Свойства легированных марганцем слоев арсенида галлия, выращенных методом жидкофазной эпитаксии из расплава висмута

© К.С. Журавлев, Т.С. Шамирзаев, Н.А. Якушева

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 3 ноября 1997 г. Принята к печати 17 ноября 1997 г.)

Исследованы электрические и фотолуминесцентные свойства слоев  $p$ -GaAs:Mn ориентации (100), выращенных методом жидкофазной эпитаксии из висмутового растворителя при разных температурах. Показано, что такие слои вплоть до концентрации дырок  $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 295 К имеют низкую концентрацию фоновой примеси и низкую степень электрической компенсации. С повышением концентрации марганца в жидкой фазе концентрация доноров в слоях GaAs:Mn возрастает сверхлинейно, а концентрация ионизованных акцепторов сублинейно, что приводит к увеличению коэффициента компенсации. При повышении температуры роста концентрации доноров и акцепторов, а также значения степени компенсации уменьшаются. Проведен анализ причин образования компенсирующих доноров с позиции кристаллохимии и показано, что за их образование может быть ответственна предварительная ассоциация атомов марганца и мышьяка в жидкой фазе. Высказано предположение, что компенсирующими донорами являются центры безызлучательной рекомбинации, концентрации которых при повышении уровня легирования возрастает быстрее, чем концентрация акцепторов  $\text{Mn}_{\text{Ga}}$ .

### Введение

Арсенид галлия, легированный марганцем, является перспективным материалом для создания ряда полупроводниковых приборов (фотоприемников инфракрасного диапазона, резисторных термометров и др.) [1–3]. Для повышения чувствительности фотоприемных устройств на основе GaAs:Mn наряду с высокой концентрацией акцепторов  $\text{Mn}_{\text{Ga}}$  (марганец на месте галлия) требуется низкая концентрация остаточной примеси и дефектов, которые являются центрами рекомбинации, уменьшающими время жизни носителей заряда и, как следствие, чувствительность фотоприемников [1]. Оптимальным методом получения такого материала, по нашему мнению, могла бы стать жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) из расплава висмута, так как использование висмута в качестве альтернативного галлию металла–растворителя в ЖФЭ GaAs позволяет выращивать высокочистые малокомпенсированные эпитаксиальные слои с более низким содержанием остаточной примеси [4] и в то же время повышает растворимость примеси, встраиваемой в Ga-подрешетку GaAs [5] (в данном случае — Mn). Однако в литературе отсутствовали сведения о свойствах эпитаксиальных слоев GaAs:Mn, полученных жидкофазным методом из расплава висмута.

В своей предыдущей работе [6] мы установили, что в GaAs:Mn выращенном методом ЖФЭ из расплава висмута, кроме акцепторов  $\text{Mn}_{\text{Ga}}$ , образуются центры излучательной и безызлучательной рекомбинации. Была определена энергия связи носителей заряда на центрах излучательной рекомбинации ( $41 \pm 2 \text{ мэВ}$ ), являющихся, по-видимому, примесно-дефектными комплексами, и показано, что при повышении уровня легирования концентрация этих центров возрастает быстрее, чем концентрация акцепторов  $\text{Mn}_{\text{Ga}}$ .

В настоящей работе исследуются электрические свойства легированных марганцем эпитаксиальных слоев GaAs, полученных методом ЖФЭ из расплава висмута. Для подтверждения результатов холловских измерений привлекаются данные фотолуминесценции.

### Методика эксперимента

Исследованные слои GaAs:Mn были выращены на подложках полуизолирующего GaAs ориентации (100) в потоке очищенного водорода в интервалах температур от 800 до 750°C и от 700 до 640°C по методике, описанной раньше [4]. В дальнейшем для краткости будем указывать только начальную температуру роста  $T_G$ . Легирование осуществлялось элементарным марганцем марки МН-00, его концентрация в жидкой фазе  $X_{\text{Mn}}$  варьировалась в пределах от  $4 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  ат. долей. При более высоком содержании марганца сильно ухудшалась морфология поверхности слоев, что препятствовало удалению с них раствора–расплава. Все легированные марганцем слои были дырочного типа проводимости. Нелегированные слои GaAs, полученные в аналогичных условиях, имели электронный тип проводимости. Концентрация свободных носителей заряда и их подвижность определялись из измеренных методом Ван–дер–Пау удельного сопротивления и постоянной Холла. Холловский фактор рассеяния для слоев  $n$ -типа проводимости принимался равным единице, а для слоев  $p$ -типа проводимости приравнивался 2.66 в соответствии с расчетами, выполненными в работе [7], по модели, учитывающей выражение зон легких и тяжелых дырок в центре зоны Бриллюэна.

Спектры стационарной фотолуминесценции (ФЛ) измерялись на установке, собранной на основе моногрататора СДЛ-1 с решетками 600 штрихов (фокусное

Электрические параметры исследованных слоев в зависимости от условий выращивания

№ п.п.	$T_G, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{Mn}}$ , ат. доли	$p(n), \text{cm}^{-3}$		$\mu_n, \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{c}$		$K = N_D^+/N_A^-$	$N_A^-$	$N_D^+$
			77 К	295 К	77 К	295 К			
1*	700	0	$2.0 \times 10^{14}$	$2.1 \times 10^{14}$	89120	6840	—	$< 10^{15}$	$< 10^{15}$
2	700	$4.53 \times 10^{-5}$	$9.3 \times 10^{13}$	$7.5 \times 10^{17}$	3340	240	0	$7.5 \times 10^{17}$	$< 10^{15}$
3	700	$2.18 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{14}$	$2.1 \times 10^{18}$	1470	170	0.027	$2.2 \times 10^{18}$	$6.6 \times 10^{16}$
4	700	$5.53 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{15}$	$3.0 \times 10^{18}$	1050	130	0.189	$3.7 \times 10^{18}$	$7.0 \times 10^{17}$
5	700	$2.90 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{15}$	$5.8 \times 10^{18}$	560	98	0.420	$1.0 \times 10^{19}$	$4.2 \times 10^{18}$
6	700	$9.58 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{14}$	$2.4 \times 10^{18}$	900	130	0.260	$3.3 \times 10^{18}$	$8.6 \times 10^{17}$
7*	800	0	$1.4 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^{14}$	117000	7280	—	$< 10^{15}$	$< 10^{15}$
8	800	$4.50 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{14}$	$5.8 \times 10^{17}$	4860	270	0	$5.8 \times 10^{17}$	$< 10^{15}$
9	800	$2.15 \times 10^{-4}$	$4.6 \times 10^{14}$	$1.7 \times 10^{18}$	2050	210	0	$1.7 \times 10^{18}$	$< 10^{16}$
10	800	$3.99 \times 10^{-4}$	—	$2.3 \times 10^{18}$	—	170	0.004	$2.3 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{16}$
11	800	$6.02 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{14}$	$2.9 \times 10^{18}$	1040	150	0.033	$3.0 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{17}$
12	800	$1.49 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{15}$	$3.4 \times 10^{18}$	950	130	0.171	$4.1 \times 10^{18}$	$7.0 \times 10^{17}$

Примечание. \* Образец  $n$ -типа проводности.

расстояние 600 мм, спектральное разрешение не хуже 0.2 мэВ). ФЛ регистрировалась ФЭУ с фотокатодом S-1 в режиме счета фотонов. Для возбуждения ФЛ использовался He-Ne-лазер, плотность мощности возбуждения равнялась 100 Вт/см<sup>2</sup>.

## Экспериментальные результаты и их анализ

Зависимости концентрации дырок  $p$  в слоях GaAs:Mn при комнатной температуре от содержания марганца в жидкой фазе для двух серий образцов, выращенных в разных температурных интервалах, представлены на рис. 1. Здесь же приведена аналогичная зависимость для слоев GaAs:Mn, выращенных методом ЖФЭ из расплава галлия в температурном интервале от 850 до 820°C, по данным П. Кордоша с соавт. [8]<sup>1</sup> Из рисунка видно, что зависимости  $p = f(X_{\text{Mn}})$  для слоев GaAs:Mn, выращенных из расплава висмута, имеют сублинейный характер, в то время как для слоев GaAs:Mn, выращенных из галлия, по данным [8], а также [7,9], близки к линейным. При достаточно больших значениях  $X_{\text{Mn}}$  зависимости  $p = f(X_{\text{Mn}})$  насыщаются, однако насыщение в слоях, полученных из расплава висмута, происходит при существенно меньших значениях  $X_{\text{Mn}}$ , чем в слоях, полученных из расплава галлия. Тем не менее предельный уровень легирования в слоях, выращенных из разных расплавов, примерно одинаков ( $p \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  при комнатной температуре). До области насыщения концентрация дырок в слоях, полученных из расплава висмута, более чем на порядок превосходит концентрацию дырок в слоях, полученных из расплава галлия (при одинаковом значении  $X_{\text{Mn}}$ ). Из рисунка также видно, что при повышении температуры

выращивания от  $T_G = 700^\circ\text{C}$  до  $T_G = 800^\circ\text{C}$  концентрация дырок в слоях, выращенных из висмута, снижается примерно на 20%.

На рис. 2 приведены зависимости холловской подвижности  $\mu_n$  от концентрации дырок при комнатной температуре в исследованных слоях и по данным П. Кордоша [8]. Видно, что с повышением уровня легирования значения  $\mu_n$  в слоях GaAs:Mn, выращенных из расплава висмута, уменьшаются значительно быстрее, чем в слоях, выращенных из галлия. В слоях, выращенных из висмута, можно заметить незначительное (на 8 ÷ 18%) возрастание подвижности с повышением температуры роста от  $T_G = 700^\circ\text{C}$  до  $T_G = 800^\circ\text{C}$ .

Электрические параметры исследованных слоев приведены в таблице. Наряду со значениями параметров, определенных экспериментально (концентраций свободных электронов  $n$  и дырок и их холловских подвижностей при двух температурах), в ней приведены также

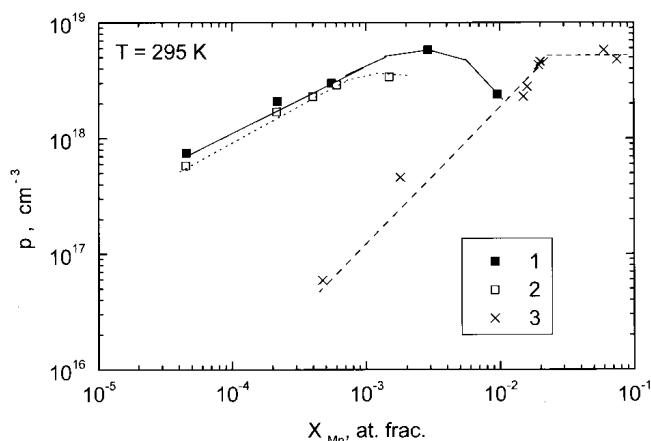


Рис. 1. Зависимости концентрации дырок при комнатной температуре в слоях GaAs:Mn от содержания марганца в жидкой фазе.  $T_G, ^\circ\text{C}$  1 — 700, 2 — 800, 3 — данные из работы [8].

<sup>1</sup> В отличие от нас авторы работы [8] при определении концентрации дырок холловский фактор рассеяния считали равным единице. Поэтому для адекватного сравнения данных на рисунке приведены значения концентраций дырок из работы [8], умноженные на 2.66.

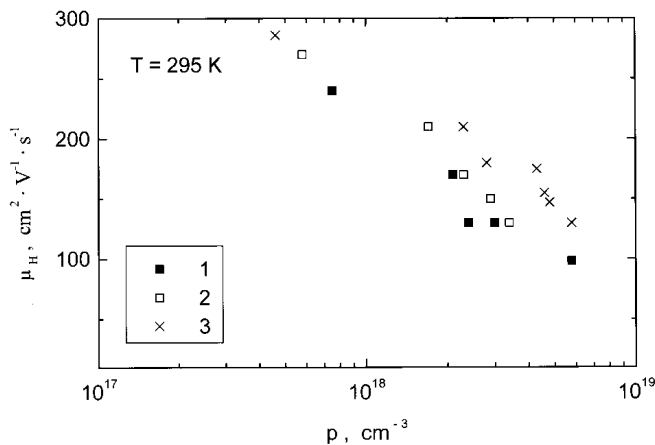


Рис. 2. Зависимости холловской подвижности дырок от их концентрации при комнатной температуре в слоях GaAs:Mn.  $T_G, ^\circ\text{C}$ : 1 — 700, 2 — 800, 3 — данные из работы [8].

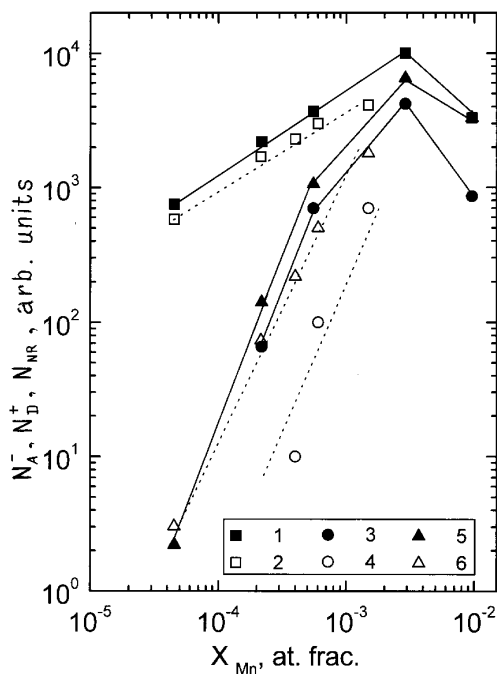


Рис. 3. Зависимость концентрации ионизированных при комнатной температуре акцепторов (1, 2) и доноров (3, 4), а также концентрации центров безызлучательной рекомбинации (5, 6) от концентрации марганца в жидкой фазе.  $T_G, ^\circ\text{C}$ : 1, 3, 5 — 700; 2, 4, 6 — 800.

значения концентраций ионизированных доноров  $N_D^+$  и акцепторов  $N_A^-$  и коэффициента электрической компенсации  $K = N_D^+/N_A^-$  в слоях GaAs:Mn при комнатной температуре, оцененные из рассчитанных теоретически в работе [10] зависимостей холловской подвижности в  $p$ -GaAs от концентрации свободных дырок и ионов примеси. Видно, что с увеличением  $X_{\text{Mn}}$  значения  $K$  возрастают, причем для серии образцов, выращенных при  $T_G = 800^\circ\text{C}$ , степень компенсации ниже.

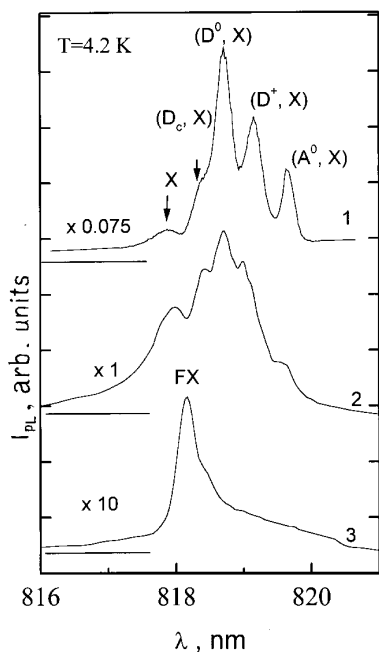
Для наглядности на рис. 3 представлены зависимости  $N_A^-$  и  $N_D^+$  (в относительных единицах) от концентрации марганца в жидкой фазе. Возрастание степени компенсации в исследованных слоях, как это видно из рисунка, обусловлено сверхлинейным (примерно квадратичным) возрастанием концентрации доноров с увеличением  $X_{\text{Mn}}$  при сублинейном (примерно как  $N_A^- \sim X_{\text{Mn}}^{0.6}$ ) возрастании концентрации акцепторов. При повышении температуры роста концентрация как доноров, так и акцепторов в слоях снижается, причем концентрация доноров сильнее зависит от температуры роста, что приводит к меньшей компенсации слоев, выращенных при  $T_G = 800^\circ\text{C}$ .

В отличие от полученных результатов в слоях GaAs:Mn, выращенных из расплава галлия, с увеличением уровня легирования коэффициент электрической компенсации наоборот уменьшается, так как концентрация доноров меняется незначительно [8] или увеличивается в меньшей степени по сравнению с концентрацией ионизированных акцепторов [7,9]<sup>2</sup>.

Повышение степени компенсации при возрастании уровня легирования проявляется и в спектрах экситонной ФЛ, которые приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что в спектре нелегированного слоя доминирует линия экситона, связанного на мелком нейтральном доноре ( $D^0, X$ ) [11]. Кроме нее наблюдаются линии свободного экситона-поляритона  $X$ , экситона, связанного на мелком заряженном доноре ( $D^+, X$ ), и экситона, связанного на мелком нейтральном акцепторе ( $A^0, X$ ), а также линия экситона, связанного на дефекте донорной природы ( $D_C, X$ ) [11]. В спектре наименее легированного марганцем образца 2 все перечисленные линии сохраняются, однако относительная интенсивность линий экситонов, связанных на мелких примесях, уменьшается. В спектре более легированного образца 3 линии экситонов, связанных на примесях, не разрешаются, а проявляются лишь в виде длинноволнового плеча линии  $FX$  с энергией максимума 1.515 эВ. Интенсивность этой линии сверхлинейно возрастает при повышении плотности мощности возбуждения, что свидетельствует об ее экситонной природе, а энергетическое положение позволяет связать эту линию с рекомбинацией свободных экситонов [12,13]. Из рисунка видно также, что интенсивность всех экситонных линий с повышением уровня легирования резко уменьшается (более чем на 2 порядка в слое 3). В более легированных слоях интенсивность экситонной ФЛ падает настолько, что определенно сказать что-либо о ее составе трудно.

Уменьшение относительной интенсивности линий экситонов, связанных на мелких примесях, при повышении

<sup>2</sup> В цитируемых работах электрические параметры слоев определены из анализа температурных зависимостей удельного сопротивления и постоянной Холла в интервале  $60 \div 300\text{ K}$ , т.е. иначе, чем у нас. Поэтому, не сравнивая абсолютные значения этих параметров с определенными в данной работе, мы отмечаем лишь качественное различие в характере их изменения. То, что такое различие не связано с разным способом оценки параметров, подтверждается тем, что в слоях, исследованных в настоящей работе, холловская подвижность с повышением уровня легирования падает быстрее, чем в слоях, выращенных из расплава галлия.



**Рис. 4.** Экситонная область спектров ФЛ. Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице.

уровня легирования может быть обусловлено ионизацией экситонов под действием встроенного электрического поля, которое образуется вследствие крупномасштабных флуктуаций пространственного распределения доноров и акцепторов. Ионизация экситонов электрическим полем наблюдается тогда, когда изменение потенциала на расстоянии, равном диаметру орбиты экситона (в GaAs  $200 \text{ \AA}$  для  $(D^\circ, X)$  и  $270 \text{ \AA}$  для  $(A^\circ, X)$ ) [14,15]), сравнимо по порядку величины с энергией ионизации экситонов [16], причем характерный размер области встроенного поля должен быть больше, чем диаметр орбиты экситона. В зависимости от типа и зарядового состояния примеси энергия ионизации связанного экситона в GaAs изменяется в пределах  $0.8 \div 3.4 \text{ мэВ}$  [17,18], что дает значение поля ионизации  $E_i$  порядка  $200 \div 500 \text{ В/см}$ .

Для оценки значений напряженности встроенного поля в исследованных слоях была использована модель, предложенная Шкловским и Эфросом [19]. Характерный размер областей встроенного поля, который совпадает с радиусом экранирования флуктуации  $r$ , и его напряженность  $E$  связаны с полными концентрациями доноров  $N_D$  и акцепторов  $N_A$  следующими выражениями:

$$r = 0.58(N_A)^{1/6}/(N_D)^{1/2}, \quad (1)$$

$$E = 0.26 \cdot E_{Mn} (N_D/N_A)^{1/4} / (e \cdot r) \\ = 0.45 \cdot E_{Mn} \cdot N_A^{1/3} (N_D/N_A)^{3/4} / e, \quad (2)$$

где  $E_{Mn} = 110 \text{ мэВ}$  [20] — энергия ионизации акцептора  $Mn_{Ga}$ ,  $e$  — заряд электрона.

Исследуемые слои имеют проводимость  $p$ -типа, поэтому можно считать, что  $N_D = N_D^+$ . Вследствие большого

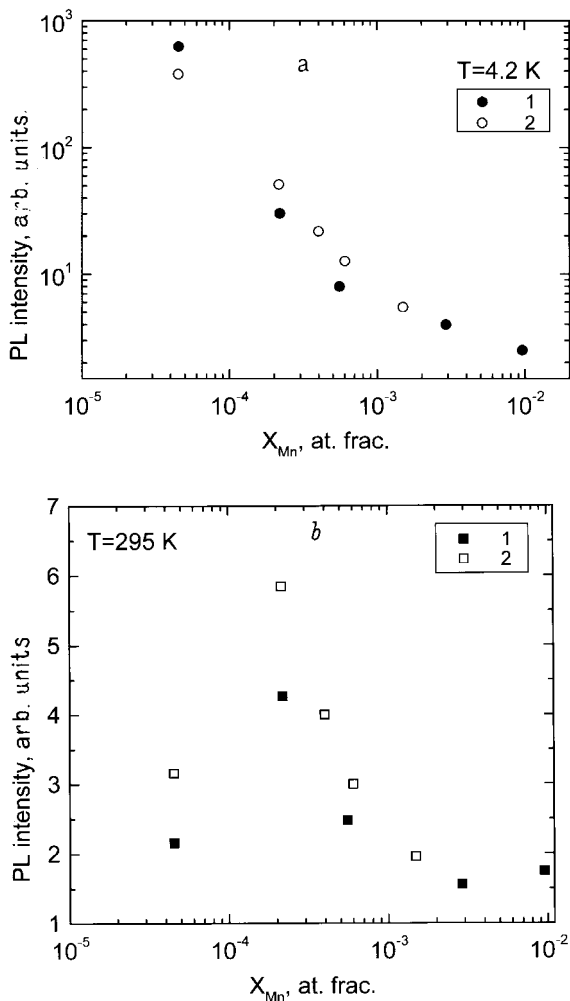
значения  $E_{Mn}$  даже при комнатной температуре концентрация ионизированных акцепторов много меньше полной концентрации акцепторов. Оценки полной концентрации акцепторов в исследуемых слоях, проведенные с помощью подстановки значений  $E_{Mn}$ ,  $N_D^+$  и  $p$  в уравнение электронейтральности, показали, что в слоях 2 и 3 концентрация акцепторов приблизительно равна  $8 \cdot N_A^-$ . С учетом этого рассчитанные значения характерного размера области встроенного электрического поля и его напряженности равны:  $r > 300 \text{ \AA}$ ,  $E < 50 \text{ В/см}$  в слое 2 и  $r \approx 400 \text{ \AA}$ ,  $E \approx 800 \text{ В/см}$  в слое 3, т.е.  $E < E_i$  в слое 2 и  $E > E_i$  в слое 3, а значения  $r$  в обоих слоях больше диаметра орбиты экситонов.

Таким образом, проведенная оценка показала, что величина напряженности встроенного поля оказалась недостаточной для ионизации связанных экситонов в слое 2 и достаточной для их ионизации в слое 3. Такая оценка согласуется с экспериментальными результатами. Однако если бы в слое 3 при данной концентрации акцепторов степень компенсации осталась такой же, как в слое 2, ионизации связанных на мелких примесях экситонов не произошло.

Возможными кандидатами на роль компенсирующих доноров являются обнаруженные нами в предыдущей работе [6] центры излучательной и центры безызлучательной рекомбинации.

С центрами излучательной рекомбинации  $R$  связана линия  $D$  в спектрах ФЛ исследованных слоев, сильно перекрывая с линией  $(e, Mn)$ , обусловленной рекомбинацией неравновесных носителей заряда через уровни акцептора  $Mn_{Ga}$ . Концентрация центров  $R$ , так же как и концентрация доноров, возрастает при повышении уровня легирования быстрее, чем концентрация акцепторов  $Mn_{Ga}$ . Это следует из возрастания интенсивности линии  $D$  относительно интенсивности линии  $(e, Mn)$  с повышением уровня легирования [6]. Однако при повышении температуры роста слоев, которое приводит к значительному уменьшению концентрации доноров, мы не обнаружили изменения относительной интенсивности линии  $D$ . Возможно это связано с тем, что линии  $D$  и  $(e, Mn)$  в спектрах ФЛ сильно перекрываются и количественный анализ интенсивностей этих линий затруднен. Поэтому вопрос, являются ли центры излучательной рекомбинации  $R$  теми донорами, которые определяют электрическую компенсацию в исследованных слоях, остается открытым.

Образование центров безызлучательной рекомбинации в слоях GaAs : Mn, выращенных из расплава висмута, подтверждается данными рис. 5, а, на котором приведены зависимости интегральной интенсивности ФЛ  $I_{PL}$  исследованных слоев при 4.2 К от концентрации марганца в жидкой фазе. Видно, что с повышением  $X_{Mn}$  интегральная интенсивность ФЛ падает более чем на 2 порядка. При комнатной же температуре (см. рис. 5, b)  $I_{PL}$  изменяется всего в 3 раза, причем зависимость  $I_{PL} = f(X_{Mn})$  имеет немонотонный характер. Из рис. 5, а и b видно также, что для слоев, выращенных при  $T_G = 800^\circ\text{C}$ , значения  $I_{PL}$  выше.



**Рис. 5.** Зависимость интегральной интенсивности ФЛ при 4.2 К (а) и 295 К (б) в слоях GaAs:Mn от концентрации марганца в жидкой фазе.  $T_a$ , °С: 1 — 700, 2 — 800.

Для определения зависимости концентрации центров безызлучательной рекомбинации (обозначим их как центры  $NR$ ) от уровня легирования были проанализированы концентрационные зависимости интегральной интенсивности ФЛ исследованных слоев при температуре жидкого гелия в рамках модели, предложенной в работе [21].

Как видно из рис. 1 работы [6], интегральная интенсивность излучательной рекомбинации во всех исследованных слоях GaAs:Mn определяется более чем на 90% рекомбинацией через уровни акцептора  $Mn_{Ga}$ . Если предположить, что безызлучательная рекомбинация определяется в основном рекомбинацией через уровни центра  $NR$ , то можно построить следующую систему уравнений, описывающую рекомбинацию носителей заряда в исследуемых слоях:

$$I_{NR} = \left\{ C_{nNR} \cdot dn \cdot C_{pNR}(p + dp)N_{NR} \right\} / \left\{ C_{nNR} \cdot dn + C_{pNR}[(p + dp) + A \cdot \exp(-E_{NR}/kT)] \right\} \quad (3)$$

для числа носителей заряда, рекомбинирующих через уровни центра  $NR$  в единицу времени, и

$$I_{Mn} = \left\{ C_{nMn} \cdot dn \cdot C_{pMn}(p + dp)N_{Mn} \right\} / \left\{ C_{nMn} \cdot dn + C_{pMn}[(p + dp) + A \cdot \exp(-E_{Mn}/kT)] \right\} \quad (4)$$

для интенсивности линии ( $e, Mn$ ). При этом

$$L = I_{Mn} + I_{NR}. \quad (5)$$

Здесь  $p$  — равновесная концентрация свободных дырок;  $dn$  и  $dp$  — концентрации неравновесных электронов и дырок соответственно;  $L$  — количество генерированных в единицу времени электрон-дырочных пар (мы взяли  $L$  равным интегральной интенсивности ФЛ при  $T = 4.2$  К слоя 2, в котором концентрация центров  $NR$  минимальна);  $k$  — постоянная Больцмана;  $N_{Mn}$ ,  $N_{NR}$ ,  $E_{Mn}$ ,  $E_{NR}$ ,  $C_{nMn}$ ,  $C_{pMn}$ ,  $C_{nNR}$ ,  $C_{pNR}$  — концентрации, энергии связи носителей заряда и коэффициенты захвата электронов и дырок для центров  $Mn_{Ga}$  и  $NR$  соответственно;  $A$  — константа. Поскольку при  $T = 4.2$  К  $E_{Mn}$  и  $E_{NR} \gg kT$ , можно, предположив, что  $dp = dn \gg p$ , записать отношение выражений (4) и (3) для этой температуры в следующем виде:

$$I_{Mn}/I_{NR} = N_{Mn} \cdot B/N_{NR}, \quad (6)$$

где  $B = C_{nMn} \cdot C_{pMn} (C_{nNR} + C_{pNR}) / [C_{nNR} \cdot C_{pNR} (C_{nMn} + C_{pMn})]$ . С учетом (5) и (6) концентрация центров  $NR$  может быть записана как

$$N_{NR} = N_{Mn} \cdot B(L - I_{Mn})/I_{Mn}. \quad (7)$$

Концентрацию акцепторов  $Mn_{Ga}$  можно оценить по данным холловских измерений, взяв ее пропорциональной концентрации ионизованных при комнатной температуре акцепторов  $N_A^-$ . Тогда

$$N_{NR} \sim N_A^- \cdot B(L - I_{Mn})/I_{Mn}. \quad (8)$$

Зависимости концентрации центров безызлучательной рекомбинации, рассчитанные по формуле (8), от концентрации марганца в жидкой фазе приведены на рис. 3. Видно, что концентрация центров  $NR$  при повышении уровня легирования возрастает быстрее, чем концентрация акцепторов. Этот факт согласуется с монотонным видом зависимостей  $I_{PL} = f(X_{Mn})$  при комнатной температуре (см. рис. 5, б). В отличие от  $T = 4.2$  К, когда в силу глубины залегания акцепторного уровня марганца с увеличением  $X_{Mn}$  концентрация дырок не возрастает ( $p \ll dp$ ) и рост концентрации центров  $NR$  приводит к резкому гашению ФЛ (рис. 5, а), при 295 К с увеличением  $X_{Mn}$  концентрация дырок растет, что при малых значениях  $X_{Mn}$  приводит к возрастанию интегральной интенсивности ФЛ (центров безызлучательной рекомбинации еще мало). Однако из-за того, что концентрация центров безызлучательной рекомбинации

возрастает быстрее, чем концентрация акцепторов (дырок), при дальнейшем повышении уровня легирования резкое возрастание концентрации центров  $NR$  приводит к тому, что значения  $I_{PL}$  начинают падать.

Характер зависимостей  $N_{NR} = f(X_{Mn})$ , близкий к квадратичному, позволяет предположить, что центры безызлучательной рекомбинации являются комплексами, концентрация компонентов которых зависит от концентрации марганца в жидкой фазе (примесно-дефектными комплексами). При этом с повышением уровня легирования концентрация центров  $NR$  возрастает синбатно концентрации доноров. С повышением температуры роста слоев концентрация центров безызлучательной рекомбинации уменьшается, равно как и концентрация доноров. Таким образом, зависимости концентрации центров  $NR$  от концентрации марганца в жидкой фазе и температуры роста свидетельствуют о том, что именно эти центры могут явиться донорами, существенно влияющими на электрическую компенсацию слоев GaAs:Mn.

## Обсуждение результатов

Как мы и ожидали, при одинаковом значении  $X_{Mn}$  концентрация дырок в слоях, исследованных в настоящей работе, значительно превышает концентрацию дырок в слоях, выращенных из галлия [7–9]<sup>3</sup> (при  $X_{Mn} \leq 10^{-3}$  ат. долей на порядок величины и более), что обусловлено закономерным повышением коэффициента распределения марганца как примеси, встраивающейся в Ga-подрешетку GaAs, при переходе к висмутовому раствору-расплаву [5]. Но, несмотря на это, мы не смогли получить слоев GaAs:Mn с  $p > 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , т. е. с концентрацией дырок большей, чем в слоях GaAs:Mn, выращенных из расплава галлия, так как, во-первых, из-за разного характера зависимостей  $p = f(X_{Mn})$  разница в значениях  $p$  в слоях, выращенных из разных расплавов, при больших значениях  $X_{Mn}$  сокращалась, во-вторых, при этом уровне легирования начиналось насыщение зависимостей  $p = f(X_{Mn})$ , и, в-третьих, при  $X_{Mn} > 1.5 \cdot 10^{-3}$  для  $T_G = 800^\circ\text{C}$  и  $X_{Mn} > 1 \cdot 10^{-2}$  ат. долей для  $T_G = 700^\circ\text{C}$  гладкость поверхности слоев настолько ухудшилась, что не удалось полностью удалить с нее расплав.

Наличие в спектрах ФЛ образцов 2 и 8 хорошо разрешенных экситонных линий свидетельствует о низкой концентрации фоновых примесей в слоях GaAs:Mn с  $p \leq 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , выращенных из висмутового раствора-расплава. Это согласуется с высокими значениями холловской подвижности дырок при 77 К и низкими значениями коэффициентов компенсации ( $K < 10^{-3}$ ) и концентрации доноров ( $N_D < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) в этих слоях. Однако с повышением уровня легирования концентрация доноров в слоях GaAs:Mn резко (сверхлинейно) возра-

стает, что при сублинейном росте концентрации акцепторов приводит к увеличению степени компенсации.

Проанализируем возможные причины образования компенсирующих доноров. Достаточно высокая чистота использованного марганца и малое количество его в жидкой фазе (вследствие высокого коэффициента распределения при выращивании GaAs:Mn из расплава висмута) с учетом значений коэффициентов распределения донорных примесей в GaAs [5,22,23] исключает предположение о том, что высокая концентрация доноров в исследованных слоях при большом значении  $X_{Mn}$  обусловлена некоей донорной примесью, внесенной марганцем в раствор-расплав. Этому предположению противоречит также сверхлинейная (приблизительно квадратичная) зависимость концентрации доноров в слоях от концентрации марганца в жидкой фазе.

Скорее всего легирование GaAs марганцем в процессе ЖФЭ из расплава висмута приводит к образованию дефектов кристаллической решетки или примесно-дефектных комплексов донорного типа. В пользу образования комплексов свидетельствует близкий к квадратичному характер зависимостей  $N_D = f(X_{Mn})$ . Вопрос о составе примесно-дефектных комплексов не может быть решен в рамках данной работы. Очевидно, однако, что их появление обусловлено спецификой не только легирующей примеси, но и ансамбля собственных точечных дефектов кристаллической решетки, характерного для GaAs, выращенного жидкофазной эпитаксией из расплава висмута, и состава жидкой фазы в процессе роста слоев, так как, насколько нам известно, возрастание степени компенсации с повышением уровня легирования и появление в спектрах ФЛ линии  $D$ , которую мы также связываем с образованием примесно-дефектных комплексов [6], не наблюдалось в GaAs:Mn, полученном другими методами [20,24,25].

Для объяснения этого факта рассмотрим процессы, происходящие при кристаллизации слоев, с точки зрения кристаллохимии. Известно [26], что в жидкой фазе может происходить предварительная ассоциация атомов, образующих химическое соединение. Ассоциация становится существенной при температуре, равной температуре плавления  $T_F$  данного соединения, и по мере снижения температуры вероятность ассоциации повышается. Марганец образует с мышьяком соединения, температура плавления которых выше температуры, при которой были выращены слои в нашем эксперименте: MnAs ( $T_F = 935^\circ\text{C}$ ), Mn<sub>2</sub>As ( $T_F = 1029^\circ\text{C}$ ) и, возможно, Mn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> ( $T_F > 950^\circ\text{C}$ ) [27]. При ЖФЭ GaAs:Mn из расплава галлия, когда жидкая фаза более чем на 95% состоит из атомов Ga, который также образует с мышьяком соединения (GaAs), причем более тугоплавкое, чем соединения марганца ( $T_F \text{ GaAs} = 1238^\circ\text{C}$  [27]), вероятность ассоциации атомов Mn и As чрезвычайно низка, так как вероятен конкурирующий процесс предварительной ассоциации атомов As и Ga (тем не менее в работе [8] методом рентгеновского анализа было обнаружено присутствие фазы Mn<sub>2</sub>As в быстро

<sup>3</sup> В [8] при определении концентрации дырок не учитывалось вырождение валентной зоны, поэтому при сравнении результатов [8] с нашими следует значения  $p$  в работе [8] увеличить в 2.66 раза.

охлажденных растворах–расплавах  $\text{Ga} + \text{GaAs} + \text{Mn}$ ). При выращивании же  $\text{GaAs}:\text{Mn}$  из висмута, который не образует химических соединений с мышьяком [27], и когда концентрация атомов Ga в жидкой фазе снижается до единиц процентов и ниже и соизмерима с концентрацией атомов Mn при высоких уровнях легирования [28], вероятность предварительной ассоциации атомов Mn и As значительно повышается.

Если молекулы  $\text{MnAs}$  встраиваются в растущий слой  $\text{GaAs}$ , то атомы Mn, очевидно, занимают места в подрешетке Ga, становясь акцептором. Вероятность встраивания молекул повышается при понижении температуры роста, в результате чего концентрация акцепторов выше в слоях, выращенных при  $T_G = 700^\circ\text{C}$ .

С повышением концентрации марганца в жидкой фазе повышается вероятность образования в расплаве более тугоплавких молекул  $\text{Mn}_2\text{As}$  ( $\text{Mn}_3\text{As}_2$ ) по сравнению с  $\text{MnAs}$ , а это значит, что существенная часть атомов Mn отвлекается на образование этих соединений и не участвует в создании акцепторного уровня. В результате при выращивании слоев  $\text{GaAs}:\text{Mn}$  из расплава висмута зависимости  $p = f(X_{\text{Mn}})$  и  $N_A^- = f(X_{\text{Mn}})$  имеют сублинейный характер в отличие от ЖФЭ  $\text{GaAs}:\text{Mn}$  из галлиевого расплава<sup>4</sup>. По-видимому, по этой же причине наблюдалось уменьшение концентрации дырок в слое б с самым высоким значением  $X_{\text{Mn}}$ . Очевидно, в этом случае значительная часть атомов Mn в виде молекул  $\text{Mn}_2\text{As}$  ( $\text{Mn}_3\text{As}_2$ ) осталась в жидкой фазе, и таким образом реальное значение  $X_{\text{Mn}}$  снизилось.

Если молекулы  $\text{Mn}_2\text{As}$  или  $\text{Mn}_3\text{As}_2$  встраиваются в кристаллизующийся слой, то их встраивание должно сопровождаться генерацией точечных дефектов кристаллической решетки  $\text{GaAs}$  или примесно-дефектных комплексов, которые и могут явиться компенсирующими донорами. Если предположить, что за образование доноров ответственны соединения марганца  $\text{Mn}_2\text{As}$  или  $\text{Mn}_3\text{As}_2$ , т.е. генерируемые ими точечные дефекты решетки или примесно-дефектные комплексы, то при повышении температуры роста слоев концентрация доноров должна снижаться. Это наблюдается в эксперименте, что свидетельствует в пользу нашего предположения. Более того, если за образование доноров ответственны соединения  $\text{Mn}_2\text{As}$  или  $\text{Mn}_2\text{As}_2$ , то в силу того что они являются более тугоплавкими по сравнению с  $\text{MnAs}$ , вследствие чего температура кристаллизации слоев в большей степени влияет на вероятность образования молекул этих соединений в жидкой фазе, чем на молекулы  $\text{MnAs}$ , коэффициент электрической компенсации слоев  $p\text{-GaAs}:\text{Mn}$  должен расти с понижением температуры их выращивания, так как, если следовать логике наших рас-

<sup>4</sup> Наблюдаемый в эксперименте характер этих зависимостей, близкий к  $x = y^{0.5}$ , не связан с тем, что при выращивании слоев  $\text{GaAs}:\text{Mn}$  из расплава висмута жидкая фаза находится в равновесии с объемом полупроводника, а не с его поверхностью [23], так как при легировании  $\text{GaAs}$  в процессе ЖФЭ из расплава висмута цинком, более быстро диффундирующей в  $\text{GaAs}$  примесью, чем марганец [29,30], мы получили линейные зависимости  $p = f(X_{\text{Zn}})$  при таких же температурах роста [31].

суждений, он определяется отношением вероятностей образования молекул  $\text{Mn}_2\text{As}$  ( $\text{Mn}_3\text{As}_2$ ) и  $\text{MnAs}$ . Это тоже наблюдается в эксперименте.

Таким образом, как следует из проведенного анализа, появление компенсирующих доноров в слоях  $p\text{-GaAs}:\text{Mn}$ , выращенных методом ЖФЭ из расплава висмута, обусловлено изменением состава жидкой фазы в процессе роста слоев, а точнее — снижением почти на 2 порядка концентрации галлия в растворе–расплаве по сравнению с эпитаксией из расплава галлия. Как уже говорилось выше, компенсирующие доноры, очевидно, представляют собой примесно-дефектные комплексы и являются, по-видимому, центрами безызлучательной рекомбинации. Для снижения их концентрации следует, по возможности, повысить температуру эпитаксии слоев.

## Заключение

Исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что, несмотря на возрастание коэффициента распределения легирующей примеси марганца при замене галлиевого раствора–расплава висмутовым, из расплава висмута не удалось получить слоев  $p\text{-GaAs}:\text{Mn}$  с более высокой концентрацией дырок, чем из расплава галлия. Слабо и умеренно легированные марганцем слои  $\text{GaAs}$  (вплоть до  $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при  $395 \text{ K}^5$ ), выращенные из висмутового раствора–расплава, имеют низкую концентрацию фоновой примеси и низкую степень электрической компенсации. Однако с повышением уровня легирования в слоях  $\text{GaAs}:\text{Mn}$ , выращенных из расплава висмута, в отличие от слоев  $\text{GaAs}:\text{Mn}$ , выращенных из расплава галлия, резко (сверхлинейно) возрастает концентрация доноров, что при сублинейном росте концентрации акцепторов приводит к увеличению коэффициента компенсации. С повышением температуры роста концентрации акцепторов, доноров и дырок при комнатной температуре, а также степень электрической компенсации в слоях  $\text{GaAs}:\text{Mn}$ , выращенных из расплава висмута, уменьшаются.

Проведен анализ причин образования компенсирующих доноров, представляющих, очевидно, примесно-дефектные комплексы, с позиции кристаллохимии и показано, что за их образование может быть ответственна предварительная ассоциация атомов марганца и мышьяка в жидкой фазе. Компенсирующими донорами являются, по-видимому, центры безызлучательной рекомбинации, концентрация которых при повышении уровня легирования возрастает быстрее, чем концентрация акцепторов  $\text{Mn}_{\text{Ga}}$ .

Авторы благодарны В.Г. Погадаеву за помощь в выращивании эпитаксиальных слоев.

<sup>5</sup> Следует помнить, что вследствие учета вырождения валентной зоны значения  $p$  в настоящей работе в 2.66 раза больше, чем без учета вырождения (как в большинстве цитируемых работ).

## Список литературы

- [1] В.В. Антонов, А.В. Войцеховский, М.А. Кривов, Е.В. Малисова, Э.Н. Мельченко, В.С. Морозов, М.П. Никифорова, Е.А. Попова, С.С. Хлудков. В сб.: *Легирование полупроводников* (М., Наука, 1982) с. 32.
- [2] P. Kordos, L. Jansak, V. Benc. *Cryogenics*, **5**, 312, (1973).
- [3] L. Jansak, P. Kordos. *Cryogenics*, **8**, 467, (1974).
- [4] N.A. Yakusheva, K.S. Zhuravlev, S.I. Chikichev, O.A. Shegaj. *Cryst. Res. Technol.*, **24**, 235 (1989).
- [5] Н.А. Якушева. *Тез. докл. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов* (М., Наука, 1988) с. 51.
- [6] К.С. Журавлев, Т.С. Шамирзаев, Н.А. Якушева. *ФТП*, **32**, 50 (1998).
- [7] L. Gouskov, S. Bilac, J. Pimentel, A. Gouskov. *Sol. St. Electron.*, **20**, 653 (1977).
- [8] P. Kordos, L. Jansak, V. Benc. *Sol. St. Electron.*, **18**, 223 (1975).
- [9] S. Bilac, Z.P. Arguello, C.A. Arguello, R.C.C. Leite. *Sol. St. Electron.*, **25**, 755 (1978).
- [10] В.Г. Половинкин. Препринт 9–84 Новосибирск, 1984.
- [11] U. Heim, P. Hiesinger. *Phys. St. Sol. (b)*, **66**, 461 (1974).
- [12] J. Lee, E.S. Koteles, M.O. Vassell, J.P. Salerno. *J. Luminesc.*, **34**, 63 (1985).
- [13] L. Schulthtis, C.W. Tu. *Phys. Rev. B*, **32**, 6978 (1985).
- [14] F. Dujardin, B. Stebe. *Phys. St. Sol. (b)*, **140**, K117 (1987).
- [15] M. Suffczynski, L. Wolniewicz. *Phys. Rev. B*, **40**, 6250 (1989).
- [16] Р. Нокс. *Теория экситонов* (М., Мир, 1966).
- [17] D.D. Sell, S.E. Stokowski, R. Dingle, J.V. DiLorenzo. *Phys. Rev. B*, **7**, 4568 (1973).
- [18] Б.М. Ашкинадзе, В.В. Бельков, А.Г. Красинская. *ФТП*, **24**, 883 (1990).
- [19] Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [20] M. Pegems, R. Dingle, L.W. Rupp, Jr. *J. Appl. Phys.*, **46**, 3059 (1975).
- [21] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich, V.E. Rodionov, V.I. Vovnenko. *Phys. St. Sol. (a)*, **48**, 593 (1978).
- [22] В.М. Андреев, Л.М. Долгинов, Д.Н. Третьяков. *Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов* (М., Сов. радио, 1975).
- [23] Х. Кейси, М. Паниш. *Лазеры на гетероструктурах* (М., Мир, 1981) т. 2.
- [24] P.W. Yu, Y.S. Park. *J. Appl. Phys.*, **50**, 1097 (1979).
- [25] L. Montelius, S. Nilsson, L. Samuelson. *Phys. Rev. B*, **40**, 5598 (1989).
- [26] С.А. Строителев. *Кристаллохимический аспект технологии полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1976).
- [27] M. Hansen, K. Anderko. *Constitution of binary alloys* (N.Y.–Toronto–London, McGraw–Hill Book Company, Inc., 1958).
- [28] Н.А. Якушева, С.И. Чикичев. *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.*, **23**, 1607 (1987).
- [29] Т.Д. Джафаров. *Дефекты и диффузия в эпитаксиальных структурах* (Л., Наука, 1978).
- [30] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.
- [31] В.Г. Погадаев, Н.А. Якушева. *Электрон. техн. Материалы*, вып. **5** (250), 48 (1990).

Редактор В.В. Чалдышев

## Properties of manganese doped gallium arsenide layers grown by liquid phase epitaxy from bismuth melt

K.S. Zhuravlev, T.S. Shamirzaev and N.A. Yakusheva

Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** Electrical and photoluminescence properties of *p*-GaAs:Mn (100) layers grown by liquid phase epitaxy from bismuth solution at various temperatures have been studied. It is shown that these layers have a low background impurity density and low degree of electrical compensation up to the hole density as high as  $p = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  at 295 K. The concentration of donors in the layers was found to increase superlinearly and that of acceptors sublinearly with doping level, resulting in an increase of the compensation degree. Room temperature concentrations of ionized acceptors and donors as well as the compensation degree were found to be higher in layers grown at lower temperatures. The analysis of the formation mechanism of radiative and nonradiative recombination centers from the viewpoint of crystallochemistry has been carried out. It was found that the formation of the centers is a result of an arsenic and manganese atoms association in the melt. It is suggested that nonradiative recombination centers, the concentration of which increases faster with the doping level than the concentration of  $\text{Mn}_{\text{Ca}}$  acceptors, act as compensating donors.

Fax: (3832) 351771

E-mail: tim@ns.isp.nsc.ru (T.S. Shamirzaev)