

# Электрические и люминесцентные свойства монокристаллов $\text{GaAs}-\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$

© И.К. Полушина, В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь

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

\*Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 октября 1998 г. Принята к печати 2 ноября 1998 г.)

Методом кристаллизации из разбавленных галлиевых растворов-расплавов выращены монокристаллы  $\text{GaAs}-\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{As}_2$ . Исследованы электрические и люминесцентные свойства полученных кристаллов. Показано, что реализованный технологический процесс сопровождается обычным легированием арсенида галлия и позволяет выращивать монокристаллы арсенида галлия, оптоэлектронные свойства которых контролируются вводимым в раствор-расплав соединением  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{As}_2$ .

Более сорока лет тому назад профессором Н.А. Горуновой были предсказаны и открыты полупроводниковые свойства интерметаллических соединений группы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [1,2], а затем установлена также возможность получения на их основе непрерывного ряда твердых растворов с решеткой сфалерита [3,4]. Оба эти открытия сыграли важнейшую роль в развитии физики и техники полупроводников, определив тем самым одно из магистральных направлений полупроводникового материаловедения, позволяющее получать полупроводники с требуемыми свойствами путем плавного управления атомным составом многокомпонентных твердых растворов. В этом плане вызывает интерес вопрос о характере взаимодействия соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и их ближайших электронных аналогов — полупроводников  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ . Для целого ряда систем этого типа уже установлена растворимость и продемонстрированы возможности управления фундаментальными и структурно-чувствительными свойствами этих веществ [5]. В настоящей работе, принадлежащей этому направлению, впервые предприняты комплексные исследования структурных и оптоэлектронных явлений в веществах, получаемых путем кристаллизации из богатых галлием растворов-расплавов арсенида галлия и группы тройных полупроводников  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ , что в итоге вскрыло новые возможности управления электронными свойствами полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  при их взаимодействии с тройными соединениями  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$  в разбавленных растворах-расплавах на основе галлия.

1. В основу получения кристаллов  $\text{GaAs}$  положен метод кристаллизации из богатых галлием растворов-расплавов. Добавки заранее синтезированных однофазных тройных соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{As}_2$  вводились в определенном соотношении с  $\text{GaAs}$  в исходную шихту. В таблице представлены концентрации (в молярных процентах)  $\text{GaAs}$  и  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{As}_2$ , введенных в вакуумированные кварцевые тигли совместно с 97% Ga. Процесс кристаллизации протекал в области температур 650–700°C и контролировался опусканием тиглей с шихтой указанного состава в температурном градиенте  $\Delta T \approx 30^\circ\text{C}/\text{см}$ . В результате направленной кристаллизации в конической

части тиглей образовывались монокристаллы, копирующие форму ампулы. Растворитель путем декантации сливался, а после извлечения кристаллов из ампул его остатки стравливались при комнатной температуре в концентрированной соляной кислоте.

На полученных из растворов-расплавов различного атомного состава монокристаллах проводились рентгеноструктурные исследования, а также измерялись кинетические коэффициенты в интервале температур 77–300 К и спектральные зависимости фотолюминесценции (ФЛ) при 77 К. Стационарная фотолюминесценция возбуждалась излучением аргонового лазера ( $\lambda_{\text{exc}} = 4579 \text{ \AA}$ ,  $P \approx 100 \text{ мВт}/\text{см}^2$ ) и наблюдалась с той же стороны кристаллов, на которую падало возбуждающее излучение. Спектры ФЛ регистрировались с помощью монохроматора МДР-3 с дифракционной решеткой 600 штрихов/мм и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62. Спектральное разрешение при этом было не хуже 0.5 мэВ, а спектры ФЛ корректировались посредством аппаратной функции, учитывающей спектральные зависимости пропускания излучения оптическим трактом установки и чувствительности фотодетектора.

2. На основании рентгеновских исследований было установлено (см. таблицу), что полученные монокристаллы имеют характерную для соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  структуру сфалерита и параметр элементарной ячейки  $a$ , который в пределах достигнутой точности его определения совпадает с известным для  $\text{GaAs}$  [6]. Следовательно, использованные составы шихты и условия выращивания не приводят к заметному растворению в  $\text{GaAs}$  соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{As}_2$  и изменениям в типе и параметре кристаллической решетки, характерных для арсенида галлия.

3. Исследования кинетических коэффициентов в полученных образцах позволяют сделать вывод о том, что изменения атомного состава добавленных в среду кристаллизации тройных арсенидов позволяют получить кристаллы  $\text{GaAs}$  только с дырочным типом проводимости. С учетом закономерностей влияния примесей II и IV групп Периодической системы элементов на электрические свойства  $\text{GaAs}$  [7,8] есть основания считать, что  $p$ -тип

Свойства кристаллов GaAs-A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub>

№ образца	Легирующее соединение	Соотношение компонент A <sup>II</sup> B <sup>IV</sup> C <sub>2</sub> <sup>V</sup> : GaAs:Ga, мол%	a, Å	Тип проводимости	p, см <sup>-3</sup> (T = 300 K)	T = 77 K			
						U <sub>p</sub> , см <sup>2</sup> /(В · с)	ħω <sub>m</sub> , эВ	δ <sub>1/2</sub> , мЭВ*	Δħω <sub>m</sub> , эВ**
1	CdSnAs <sub>2</sub>	2.5 : 0.5 : 97	5.6530	p	5 · 10 <sup>18</sup>	35	1.400	74(41 + 33)	0.11
2	ZnSnAs <sub>2</sub>	2.5 : 0.5 : 97	5.6532	p	2 · 10 <sup>18</sup>	20	1.388	90(50 + 40)	0.12
3	CdGeAs <sub>2</sub>	2.5 : 0.5 : 97	5.6530	p	2 · 10 <sup>17</sup>	10	1.378	74(41 + 33)	0.13
4	CdGeAs <sub>2</sub>	1.5 : 1.5 : 97	5.6532	p	3 · 10 <sup>19</sup>		1.425	90(61 + 29)	0.08
5	CdGeAs <sub>2</sub>	0.5 : 2.5 : 97	5.6531	p	1.2 · 10 <sup>18</sup>	75	1.471	40(25 + 15)	0.14
6	CdGeAs <sub>2</sub>	0.1 : 2.9 : 97	5.65295	p	2.5 · 10 <sup>18</sup>	33	1.425	62(32 + 30)	0.08
7	CdSiAs <sub>2</sub>	2.5 : 0.5 : 97	5.6530	p	8 · 10 <sup>18</sup>	30	1.380	58(20 + 33)	0.13
8	ZnSiAs <sub>2</sub>	2.5 : 0.5 : 97	5.6528	p	7 · 10 <sup>18</sup>	20	1.462	34(20 + 14)	0.05
9		3.0 : 97	5.6530	p			1.509	40(20 + 19)	0

\* В скобках даны значения длинноволновой и коротковолновой полуширин полос ФЛ на их полувысоте.

\*\* Величина Δħω<sub>m</sub> представляет собой разницу между ħω<sub>m</sub> для нелегированного GaAs и ħω<sub>m</sub> для кристаллов GaAs-A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub>.

проводимости вызван преимущественным растворением элементов II группы (Zn, Cd), тогда как присутствие атомов IV группы ответственно только за компенсацию акцепторов. Из таблицы следует, что максимальный уровень легирования GaAs акцепторами достигается при введении в шихту CdGeAs<sub>2</sub>. Изменения содержания CdGeAs<sub>2</sub> вызывают изменения концентрации дырок. В целом можно считать, что концентрация и холловская подвижность дырок в полученных образцах являются обычными для арсенида галлия, полученного при легировании элементами II группы, тогда как растворение элементов IV группы при этом оказалось недостаточным для инверсии типа проводимости p → n.

Температурные зависимости коэффициента Холла R и удельной электропроводности σ (рис. 1) в выращенных в присутствии соединений A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub> кристаллах также близки к характерным для легированного только цинком или кадмием арсенида галлия [7,8]. Температурные зависимости холловской подвижности дырок для полученных кристаллов (рис. 2) позволяют считать, что доминирующим механизмом рассеяния в таких образцах является рассеяние дырок на статических дефектах решетки.

4. Для кристаллов p-GaAs, выращенных в присутствии арсенидов A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub> (см. таблицу), в спектральной зависимости интенсивности фотолюминесценции, как правило, превалирует одна полоса. На рис. 3 приводится типичный спектр ФЛ одного из таких кристаллов (кривые 2 и 3) в сравнении с преднамеренно не легированным кристаллом GaAs (кривая 1). Видно, что максимум этой полосы ħω<sub>m</sub> смещен относительно максимума ФЛ в специально не легированном кристалле в длинноволновую сторону.

Зондирование поверхности кристаллов возбуждающим ФЛ зондом (диаметр ≈ 0.1 мм) показало, что параметры наблюдаемых полос достаточно воспроизводимы от точки к точке вдоль поверхности одного и того же кристалла, а также в различных кристаллах из одной партии. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что основанный на взаимодействии GaAs с соединениями

A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub> в галлиевом растворителе технологический процесс дает возможность получать достаточно однородные кристаллы p-GaAs. Из таблицы также можно видеть, что энергетическое положение максимума фотолюминесценции ħω<sub>m</sub> обнаруживает явную зависимость от атомного состава вводимых в зону кристаллизации тройных арсенидов A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub>. По величине Δħω<sub>m</sub>, представляющей собой разницу между энергиями максимумов ФЛ в преднамеренно не легированных и содержащих примеси кристаллах GaAs (см. таблицу), можно судить об относительной глубине залегания соответствующих центров, образовавшихся в результате взаимодействия между GaAs и тройными арсенидами в среде раствора-расплава.

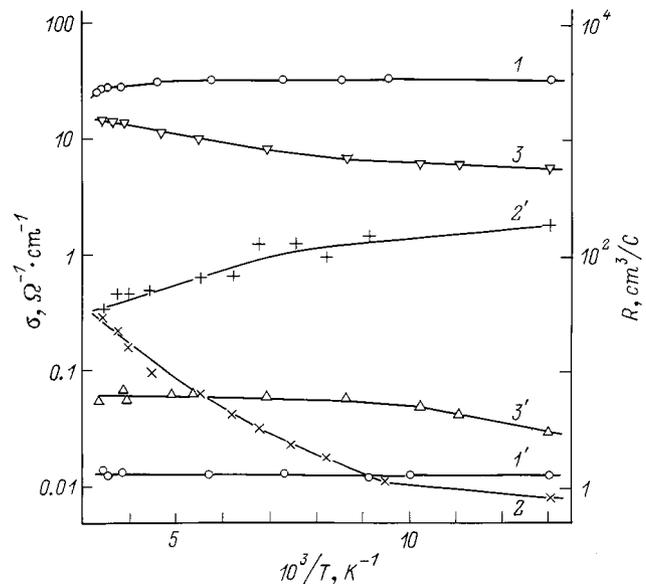
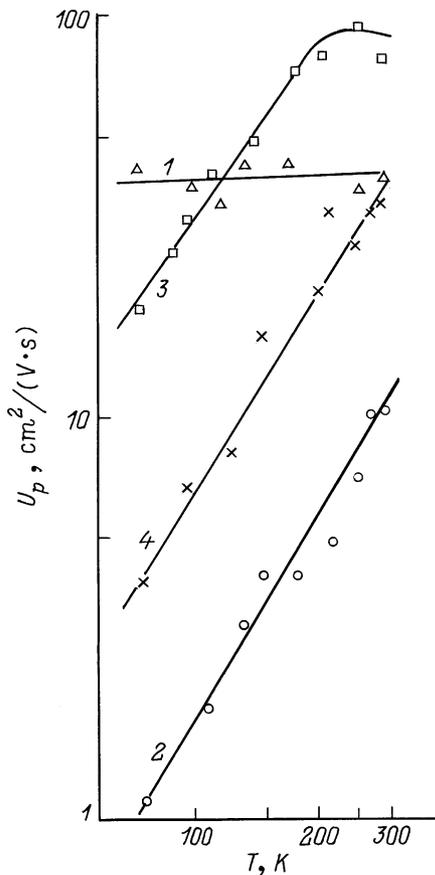


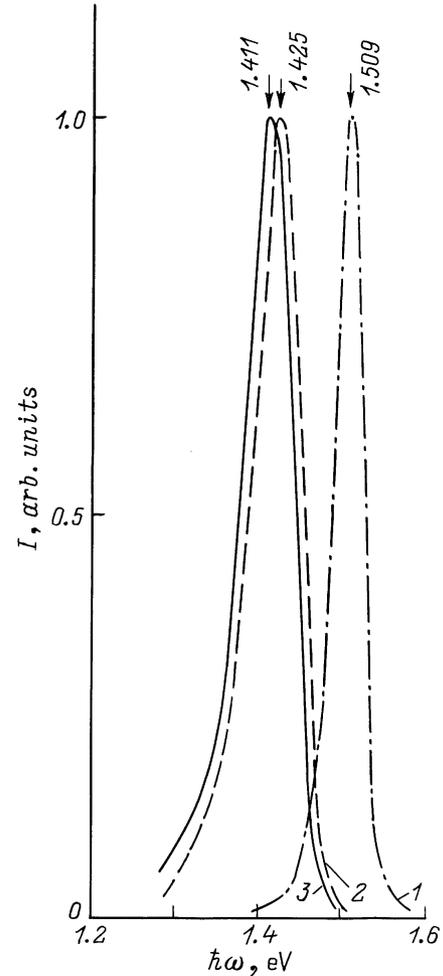
Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности σ (1–3) и коэффициента Холла R (1'–3') монокристаллов p-GaAs-A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub>. Номера образцов: 1, 1' — 1, 2, 2' — 3, 3, 3' — 5. Номера соответствуют принятым в таблице.

Исследования влияния плотности возбуждения  $L$  на фотолюминесценцию полученных нами кристаллов обнаружили параллельное смещение крыльев полос, а также их максимума  $\hbar\omega_m$  с понижением  $L$  в длинноволновую область спектра. Скорость этого смещения при уменьшении плотности возбуждения на порядок  $\partial(\hbar\omega_m)/\partial L \simeq 14-16$  мэВ при 77 К во всех полученных в присутствии добавок A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub> кристаллах. Это позволяет связать наблюдаемые полосы с донорно-акцепторными излучательными переходами. При этом роль акцепторов, по-видимому, играют атомы II группы (Cd и Zn), а в качестве доноров выступают элементы IV группы (Sn, Ge и Si). В таком случае установленную зависимость  $\hbar\omega_m$  от природы вводимых в растворитель добавок тройных соединений A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub> и их концентрации (на примере CdGeAs<sub>2</sub>) можно приписать изменениям химической природы атомов в акцепторных парах и расстояний между образующими их компонентами. Полная ширина полос ФЛ на их полувысоте  $\delta_{1/2}$  (см. таблицу) также изменяется в зависимости от реальной структуры ансамбля дефектов решетки в таких монокристаллах.

5. С целью выявления возможной анизотропии физических свойств кристаллов GaAs, которая в принципе мо-



**Рис. 2.** Температурные зависимости холловской подвижности дырок в монокристаллах  $p$ -GaAs-A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub>. Номера образцов: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 6.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости фотолюминесценции кристаллов  $p$ -GaAs (1) и  $p$ -GaAs-CdGeAs<sub>2</sub> (2,3) при  $T = 77$  К. Номера образцов: 1 — 9, 2,3 — 6. Уровень возбуждения  $L$ , отн. ед.: 1,2 — 1.0, 3 — 0.15.

жет возникнуть в результате позиционного упорядочения атомов II и IV групп в галлиевой подрешетке GaAs, мы предприняли также попытку обнаружить анизотропию фотолюминесценции. Наши эксперименты не выявили какой-либо анизотропии излучательной рекомбинации в полученных кристаллах  $p$ -GaAs-A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>As<sub>2</sub>. Это обстоятельство позволяет предположить, что в результате проведенных технологических процессов концентрация растворенных в GaAs примесей II и IV групп не выходит за пределы обычного легирования. Очевидно, что для достижения упорядочения атомов II и IV групп в решетке GaAs с понижением ее симметрии необходимо обеспечить повышение концентрации растворенных примесей. На сегодня это является, по-видимому, существенной технологической проблемой, решение которой может позволить реализовать высокие нелинейные восприимчивости полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и, следовательно, обеспечить реальные возможности использования таких

кристаллов в нелинейно-оптических преобразователях частоты лазерного излучения [9].

Авторы признательны А.А. Вайполину за проведение рентгеноструктурных исследований и полезное обсуждение.

## Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. Автореф. канд. дис. (Л., ФТИ АН СССР, 1950).
- [2] Ж.И. Алферов, Б.В. Царенков. ФТП, **19**, 2113 (1985).
- [3] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводниковые соединения элементов III и V групп* (М., Мир, 1967).
- [4] Н.А. Горюнова, Н.М. Федорова. ЖТФ, **25**, 1339 (1955).
- [5] *Полупроводники  $A^{II}B^{IV}C_2^V$* . Под ред. Н.А. Горюновой, Ю.А. Валова (М., Сов. радио, 1974).
- [6] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник* (М., Наука, 1978).
- [7] К. Хилсум, А. Роуз-Инс. *Полупроводники  $A^{III}B^V$*  (М., ИИЛ, 1963).
- [8] О. Маделунг. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп* (М., Мир, 1967).
- [9] M.C. Ohmer, R. Pandey. MRS Bulletin, **23**, 16 (1998).

Редактор В.В. Чалдышев

## Electrical and photoluminescence properties of GaAs– $A^{II}B^{IV}C_2^V$ single crystals

I.K. Polushina, V.Yu. Rud'\*, Yu.V. Rud'

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

\*State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

E-mail: rudvas@uniys.hop.stu.neva.ru