

# Исследование свойств эпитаксиального и слиткового антимонида галлия

© В.П. Хвостиков<sup>†</sup>, С.В. Сорокина, Н.С. Потапович, О.А. Хвостикова,  
А.С. Власов, Е.П. Ракова, В.М. Андреев

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

(Получена 26 февраля 2008 г. Принята к печати 11 марта 2008 г.)

С использованием метода Холла исследованы закономерности легирования теллуром антимонида галлия, полученного методом Чохральского и выращенного методом жидкофазной эпитаксии. Найдены оптимальные условия эпитаксии, позволяющие выращивать слои антимонида галлия, легированные теллуром, характеризующиеся высокими значениями подвижности носителей заряда по сравнению со слитковым антимонидом галлия, выращенным методом Чохральского. Обсуждаются возможности улучшения выходных параметров фотопреобразователей, полученных диффузией Zn в *n*-GaSb из газовой фазы и жидкофазной эпитаксией.

PACS: 71.55.Eq, 73.61.Ey, 81.15.Lm, 78.55.Gr

## 1. Введение

Антимонид галлия является одним из важнейших материалов для инфракрасной оптоэлектроники — светодиода, лазеров и фотопреобразователей [1–3]. Данная работа посвящена исследованию влияния качества GaSb на свойства фотоэлементов.

За счет низкой скорости поверхностной рекомбинации в антимониде галлия имеется возможность изготавливать фотоэлектрические преобразователи диффузией Zn. Качество создаваемых таким образом полупроводниковых приборов в значительной степени зависит от совершенства монокристаллов. В связи с этим на первый план выходит необходимость получения GaSb, характеризующегося не только высокими абсолютными значениями подвижности и времени жизни носителей заряда, но и минимальными отклонениями электрофизических параметров монокристалла по всему слитку. Таким образом, ужесточаются требования к равномерному распределению легирующих и остаточных примесей, а также собственных точечных дефектов и дислокаций как по длине, так и в поперечном сечении выращиваемого слитка.

В данной работе с использованием методов Холла и фотолюминесценции исследованы закономерности легирования теллуром антимонида галлия, полученного методом Чохральского и выращенного методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). Обсуждаются возможности улучшения выходных параметров фотопреобразователей, полученных диффузией Zn в *n*-GaSb из газовой фазы и ЖФЭ.

## 2. Свойства слиткового антимонида галлия

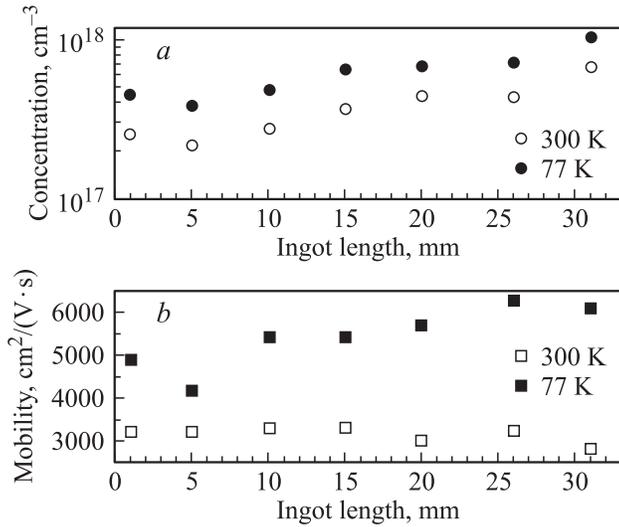
Оптимальный диапазон концентрации электронов при легировании теллуром базового слоя фотопреобразователей на основе GaSb составляет  $n =$

$= (2–6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [3–5]. В процессе выращивания кристалла антимонида галлия методом Чохральского происходит сегрегация примесей, в значительной мере определяющая их распределение по длине и поперечному сечению слитка. Величина и характер неоднородности в монокристаллах зависят от природы и концентрации вводимых легирующих примесей. В данной части работы исследовался слитковый *n*-GaSb, полученный от разных производителей.

Большинство исследованных монокристаллов *n*-GaSb, выращенных модифицированным методом Чохральского в потоке водорода без жидкостной герметизации расплава [6] (что позволяет избежать дополнительных загрязнений как расплава, так и растущего слитка), были получены из НИИ „Гиредмет“ (г. Москва). Рост проводился на заправку, ориентированную в кристаллографическом направлении  $\langle 100 \rangle$ . Обычно плотность дислокаций в монокристаллах (диаметр  $d \approx 50 \text{ мм}$ ) соответствовала величине  $N_D \lesssim 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Часть монокристаллов была выращена в Electronics and Information Technology Laboratory of the French Atomic Energy Commission, LETI-CEA (Гренобль, Франция). Пластины *n*-GaSb („*epi-ready*“,  $n \approx 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu \approx 3000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ) были произведены фирмой Wafer Technology (Англия) из монокристаллов, полученных модифицированной версией метода Чохральского с жидкостной герметизацией расплава из ориентированного поликристаллического слитка (directionally frozen polycrystalline ingot) [7].

После операции резки слитков осуществлялась шлифовка пластин GaSb с наклейкой пластин на оправку с использованием абразивного микропорошка на алмазном шлифовальном круге со степенью зернистости 15–20 мкм. Толщина удаляемого слоя при этом составляла  $\sim 200 \text{ мкм}$ . Для улучшения класса чистоты полученной поверхности пластин и уменьшения толщины нарушенного слоя проводился процесс полировки. Предварительная полировка выполнялась как на лицевой, так и на обратной стороне подложки. Использовались алмаз-

<sup>†</sup> E-mail: vlkhv@scell.ioffe.ru



**Рис. 1.** Распределения концентрации (а) и подвижностей (b) носителей заряда вдоль слитков  $n\text{-GaSb}:\text{Te}$  (слиток 93), полученные методом Холла.

ный порошок с крупностью зерна 1 мкм и суспензия из дистиллированной воды, углекислого аммония, перекиси водорода и глицерина. Толщина удаляемого слоя составляла 50–70 мкм. Во время финишной полировки с лицевой стороны подложки на искусственной замше в течение 1 ч удалялось 5 мкм полупроводникового материала в суспензии, состоящей из 200 г цеолита с добавлением 1 л дистиллированной воды, 40 мл перекиси водорода, 5 мл плавиковой кислоты. Этой стадии полировки уделяется особое значение, так как она позволяет удалить сеть микроскопических рисок алмазного фона, полученного на предварительном этапе полировки, и снизить толщину напряженного поверхностного слоя. Окончательная толщина подложки составляла  $450 \text{ мкм} \pm 5\%$ . Отмывка подложек осуществлялась кипячением в гексане, изопропиловым спирте и ацетоне.

После полировки пластин исследовалось продольное и поперечное распределение концентрации Те и подвижности носителей заряда вдоль кристалла методом Холла при температурах  $T = 77$  и 300 К.

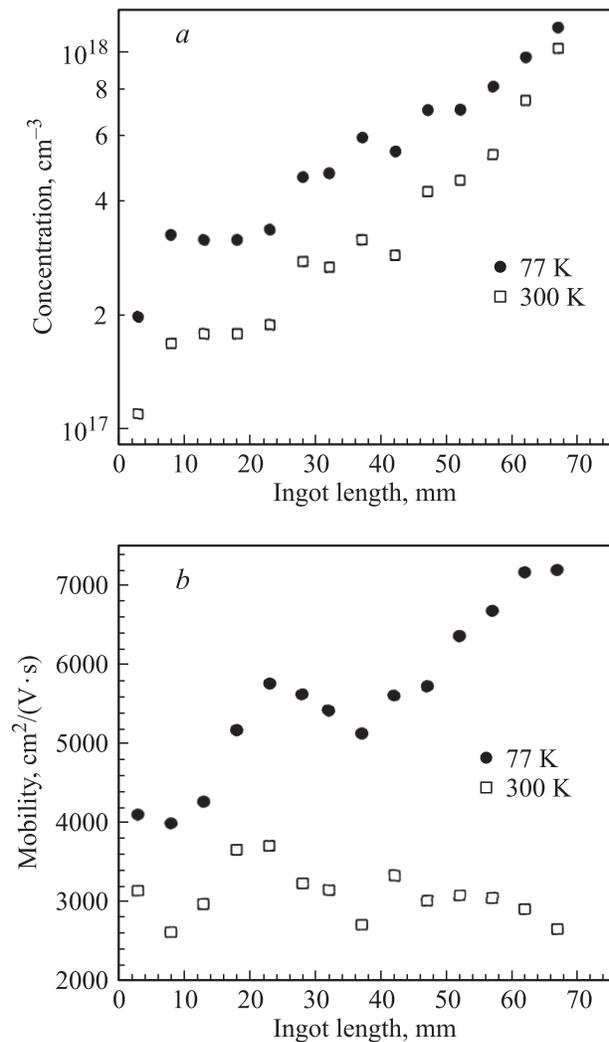
На рис. 1, 2 представлены типичные распределения значений концентрации и подвижности электронов по длине исследованных монокристаллов  $n\text{-GaSb}$ . Наблюдается монотонный рост концентрации электронов к концу слитка.

Для примесей с коэффициентом сегрегации  $K < 1$  при прочих равных условиях величина неоднородности легирования возрастает с уменьшением величины  $K$  [8]. Увеличение концентрации носителей заряда вдоль слитков антимонида галлия связано с тем, что коэффициент распределения Те в GaSb меньше единицы ( $K \approx 0.37$ ) [9]. Как показано в работах [10, 11], монокристаллы  $n\text{-GaSb}$  являются сильно компенсированными, при этом концентрация природных акцепторов (антиструктурных дефек-

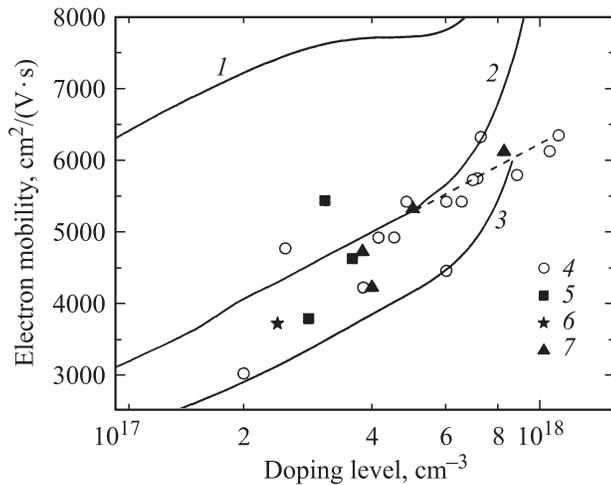
тов  $\text{Ga}_{\text{Sb}}$  и более сложных комплексов) возрастает к концу слитка медленнее, чем концентрация основной легирующей примеси — теллура.

Мерой оценки дополнительных примесных образований и дефектов может служить величина подвижности. Благодаря высокой концентрации природных дефектов в кристаллах подвижность носителей в GaSb контролируется рассеянием на ионизованных примесях и дефектах [12–15], при этом подвижность носителей увеличивается с увеличением степени легирования благодаря экранированию дважды ионизованных примесных центров [12].

Этот эффект продемонстрирован на рис. 3, на котором представлены теоретические кривые зависимости подвижности от концентрации свободных носителей для различной концентрации акцепторных уровней [12]. При выращивании кристаллов из стехиометрического расплава методом Чохральского подвижность носителей соответствует кривой 2 на рис. 3. При отклонении усло-



**Рис. 2.** Распределения концентрации (а) и подвижностей (b) носителей заряда вдоль слитков  $n\text{-GaSb}:\text{Te}$  (слиток 96), полученные методом Холла.



**Рис. 3.** Зависимости подвижности электронов от концентрации доноров ( $T = 77$  К). Линии — расчет по теории [12], концентрация фоновой примеси  $N_a$ ,  $10^{17}$  см $^{-3}$ : 1 — 1.2, 2 — 2.85, 3 — 4.5. Экспериментальные данные: 4 — для слитков НИИ „Гиредмет“, 5 — для слитков LETI-CEA, 6 — для пластины Wafer Technology, 7 — из работы [11].

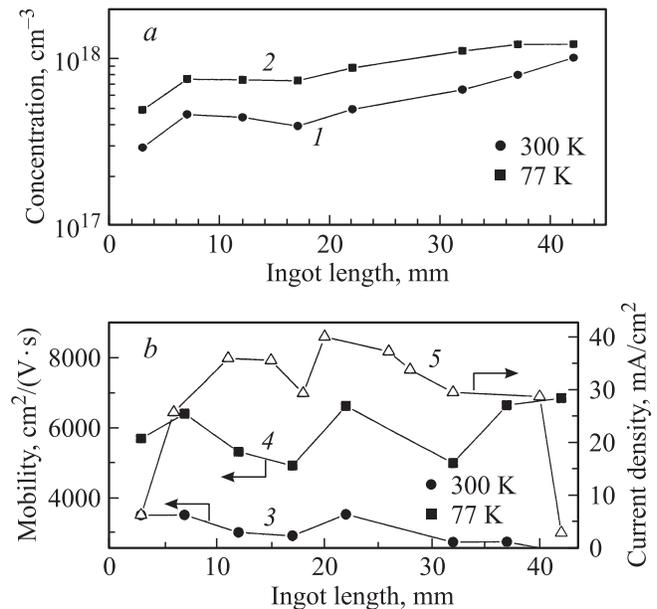
вий роста от стехиометрии происходит изменение концентрации фоновой акцепторной примеси [13,14,16] и, как следствие, изменение подвижности носителей заряда. При достижении концентрации  $n = (6-8) \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  должен происходить рост подвижности (рис. 3), который, однако, нивелируется заселением  $L$ -долины с большей величиной эффективной массы. Поэтому экспериментальные зависимости подвижности от степени легирования являются продолжением „линейной“ части (рис. 3).

В ряде исследованных слитков вдоль кристалла подвижность при  $T = 300$  К менялась незначительно (рис. 1, *b* и 2, *b*). Для оценки качества слоев более показательными являются измерения подвижности при температуре 77 К. Увеличение значений  $\mu$  к концу слитка при  $T = 77$  К в большинстве исследовавшихся нами монокристаллов носило монотонный характер (рис. 1, *b*). В некоторых слитках наблюдались локальные экстремумы величины подвижности (рис. 2, *b* и 4, *b*). Это связано с тем, что распределение примесей в выращиваемых монокристаллах не всегда согласуется с общей теорией сегрегационных явлений и, следовательно, не описывается плавными кривыми. В монокристаллах полупроводника периодические колебания в содержании примесей приводят к соответствующим изменениям оптических, электрических, механических и других свойств. В частности, слоистое распределение примеси (которое тесно связано с характером роста слитка) может приводить к дополнительному увеличению плотности точечных и структурных дефектов и дислокаций в монокристаллах. Все это отрицательно сказывается на качестве создаваемых из такого материала приборов.

На рис. 4 помимо продольных изменений концентрации и подвижности носителей заряда вдоль слитка показана неоднородность в распределении плотности фототока ( $\lambda = 500-1840$  нм), измеренного на тестовых фотоэлементах. Такие элементы были изготовлены диффузией Zn из газовой фазы в  $n$ -GaSb:Te при температуре  $T = 450-470^\circ\text{C}$ .

Обращает на себя внимание (рис. 4, *b*, кривая 5) резкое падение плотности фототока в элементах, изготовленных на подложках с начала и конца слитка. В целом для средней части монокристалла зависимость плотности фототока повторяет основные особенности формы кривых для подвижностей. Снижение фототока в начале слитка может быть связано с высоким уровнем компенсации акцепторной примесью, а в конце слитка — с очень высоким уровнем легирования, достигающим  $n = 10^{18}$  см $^{-3}$  ( $T = 300$  К). В работе [17] проведены расчетные оценки влияния уровня легирования базы фотоэлемента на плотность фототока для фотопреобразователей, освещаемых инфракрасным эмиттером. Расчетная плотность фототока в этой работе уменьшалась с возрастанием уровня легирования за счет снижения диффузионной длины неосновных носителей заряда.

Поперечная (радиальная) неоднородность подложек  $n$ -GaSb:Te также оценивалась с помощью метода Холла. В табл. 1 и 2 показано изменение значений концентрации и подвижности электронов в двух перпендикулярных направлениях. Частично разброс значений концентрации и подвижности может быть связан с погрешностью измерений методом Холла. Указанная поперечная неоднородность не оказывает существенного влияния



**Рис. 4.** Распределение электрофизических параметров, полученных методом Холла, и значений плотности фототока вдоль слитка  $n$ -GaSb:Te: 1, 2 — значения концентраций при  $T = 300$  и 77 К; 3, 4 — значения подвижностей при  $T = 300$  и 77 К; 5 — распределение плотности фототока.

**Таблица 1.** Радиальное изменение концентрации носителей заряда для подложки *n*-GaSb:Te (слиток 96, пластина из середины слитка) в двух перпендикулярных направлениях (обозначенных как *x* и *y*)

Расстояние от центра пластины, мм	<i>x</i>		<i>y</i>	
	Концентрация ( $T = 77\text{ K}$ ), $10^{17}\text{ см}^{-3}$	Концентрация ( $T = 300\text{ K}$ ), $10^{17}\text{ см}^{-3}$	Концентрация ( $T = 77\text{ K}$ ), $10^{17}\text{ см}^{-3}$	Концентрация ( $T = 300\text{ K}$ ), $10^{17}\text{ см}^{-3}$
3	4.97	3	5.15	2.7
6	4.8	2.6	4.87	2.9
9	6.1	3.56	5.36	3.06
12	5.3	3.7	5.3	3.7
15	5.3	3.08	5.2	2.98
18	4.8	2.7	5.7	3.1
21	5.3	2.9	5.5	3.1

**Таблица 2.** Радиальное изменение подвижностей носителей заряда для подложки *n*-GaSb:Te (слиток 96, пластина из середины слитка) в двух перпендикулярных направлениях (обозначенных как *x* и *y*)

Расстояние от центра пластины, мм	<i>x</i>		<i>y</i>	
	Подвижность ( $T = 77\text{ K}$ ), $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Подвижность ( $T = 300\text{ K}$ ), $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Подвижность ( $T = 77\text{ K}$ ), $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Подвижность ( $T = 300\text{ K}$ ), $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
3	5778	3508	5267	3448
6	5572	3282	5812	3393
9	5434	2984	6116	3754
12	6690	3508	6690	3508
15	6287	3238	5731	3690
18	5286	4089	5000	3504
21	4668	3080	4639	3107

на выходные параметры фотопреобразователей, что позволяет воспроизводимо получать на одной подложке фотоэлементы большой площади (вплоть до  $2 \times 2\text{ см}$ ) методом диффузии Zn из газовой фазы.

### 3. Свойства антимонида галлия, полученного жидкофазной эпитаксией

Введение в структуру фотоэлемента эпитаксиального базового слоя *n*-GaSb,  $n = (2-5) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ , позволяет снизить фон остаточных примесей и ослабить влияние собственных точечных дефектов структуры. Выращивание сильно легированных эпитаксиальных слоев с концентрацией электронов более  $10^{18}\text{ см}^{-3}$  с тыльной стороны подложки позволяет уменьшить контактное сопротивление, что необходимо для снижения омических потерь в фотоэлементах при высоких плотностях фототока.

Толщина базового слоя *n*-GaSb должна превышать значение диффузионной длины неосновных носителей заряда (дырок). Для выполнения этого условия, как правило, достаточно толщины слоя более 5 мкм.

Осаждение эпитаксиальных слоев GaSb проводили в потоке очищенного водорода в графитовой cassette

поршневого типа. Перед эпитаксиальным осаждением слоев GaSb важно иметь химически чистую, свободную от оксидов атомарно-гладкую поверхность. Для подготовки подложек к эпитаксии использовались операции химического травления GaSb или анодное окисление поверхности с последующим удалением оксида в соляной кислоте (использовался электролит, состоящий из 1 части смеси гидрата аммония и винной кислоты с величиной pH = 5.6–6.4 и 3 частей этиленгликоля).

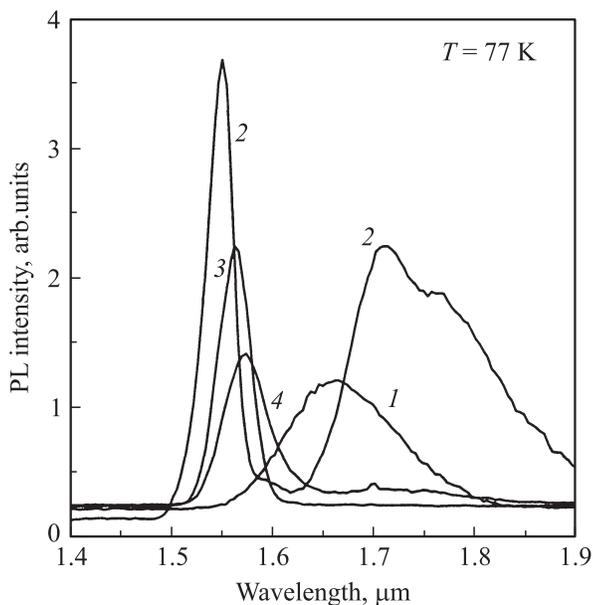
Для выращивания эпитаксиальных слоев антимонида галлия используются в качестве растворителя, кроме галлия, такие нейтральные растворители, как свинец, сурьма, висмут и олово [18–20]. От типа исходного растворителя сильно зависит, в частности, концентрация природных структурных дефектов, создающих глубокие примесные центры в запрещенной зоне полупроводника. Наиболее вероятными дефектами в антимониде галлия являются структурные дефекты акцепторного типа — вакансии галлия  $V_{\text{Ga}}$  и галлий на месте сурьмы  $\text{Ga}_{\text{Sb}}$  [14]. В работе [18] был предложен способ уменьшения концентрации природных структурных дефектов в антимониде галлия путем уменьшения содержания сурьмы в расплаве за счет введения в него нейтрального растворителя — свинца.

В данной работе качество эпитаксиальных слоев антимонида галлия на первом этапе проведения ис-

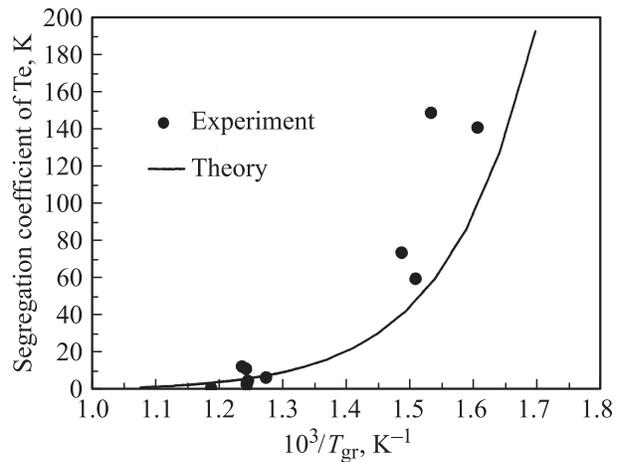
следований оценивалось по интенсивности и полуширине спектров фотолуминесценции (ФЛ) при  $T = 77$  К. Спектры ФЛ для слоев  $n$ -GaSb:Te, сформированных в различных условиях жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), показаны на рис. 5. Максимальная интенсивность фотолуминесценции, соответствующая межзонным переходам, наблюдалась для эпитаксиальных пленок, полученных из галлиевого расплава. Высота пика ФЛ для слоев, осажденных с использованием свинцового растворителя, незначительно уступала образцам, полученным из галлия. Заметное ухудшение спектра ФЛ наблюдалось у слоев, осажденных из сурьмянистых расплавов.

По-видимому, на рекомбинационные свойства  $n$ -GaSb существенное влияние оказывает не только концентрация, но и тип доминирующих природных дефектов, который изменяется вместе со сменой растворителя. Кроме того, возможно образование дополнительного глубокого донорного уровня [21]. По-видимому, в эпитаксиальных слоях антимонида галлия при легировании теллуром образуются комплексы Ga-Te.

Чтобы выявить наиболее характерные закономерности в распределении теллура при осаждении слоев GaSb, были проведены исследования свойств GaSb в зависимости от температуры эпитаксии. Теоретическая оценка зависимости коэффициента распределения теллура в антимониде галлия ( $K$ ) от температуры роста эпитаксиальных слоев ( $T_{gr}$ ) на рис. 6 была проведена с использованием модели регулярных растворов [22]. Для расчета коэффициента распределения примеси между твердой и жидкой фазой применялся метод, предложенный в работе [23].



**Рис. 5.** Спектры фотолуминесценции подложки (1) и эпитаксиальных слоев  $n$ -GaSb, полученных в различных условиях жидкофазной эпитаксии: 2 — из расплава, обогащенного Ga; 3 — из расплава, обогащенного Pb; 4 — из расплава, обогащенного Sb.



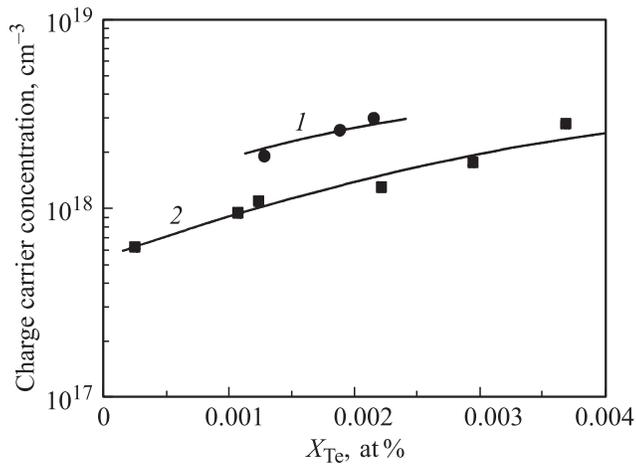
**Рис. 6.** Зависимость коэффициента распределения теллура в GaSb ( $K$ ) от температуры эпитаксии  $T_{gr}$ : расчетные и экспериментальные данные.

Для дальнейших исследований методом Холла выращивание эпитаксиальных слоев антимонида галлия осуществлялось на подложках GaSb дырочного типа проводимости из расплава, обогащенного галлием.

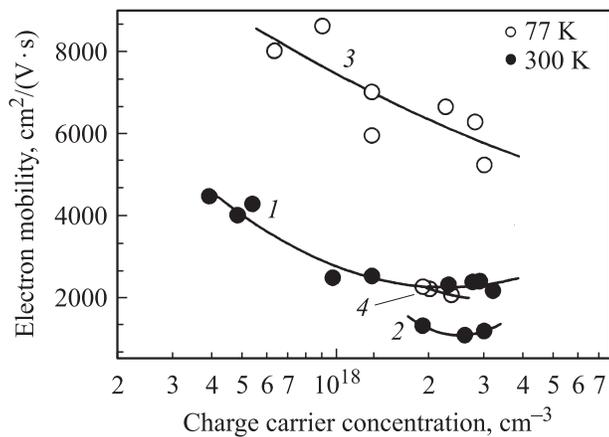
При продавливании расплавов через фильтрующие каналы происходила механическая очистка жидкой фазы от поверхностной оксидной пленки, что обеспечивало хорошее смачивание подложки. Подложками служили монокристаллические пластины  $n$ -GaSb с ориентацией (100), легированные теллуром до концентрации электронов  $(2-4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Рост производился из малого зазора высотой 0.5 мм в режиме непрерывного охлаждения со скоростью 0.5–1.0 К/мин. Начальную температуру эпитаксии изменяли в пределах 360–510°C, при этом интервал охлаждения составлял от 10 до 40°C. Для эффективного удаления оксидных пленок с поверхности расплава проводили его предварительную гомогенизацию при температуре 700°C в течение 20–30 мин. Как правило, получаемые слои имели зеркально-гладкую поверхность.

Толщина эпитаксиальных слоев  $n$ -типа проводимости, легированных теллуром, варьировалась от 10 до 15 мкм при температурах начала кристаллизации 500 и 420°C. Известно, что нелегированные кристаллы GaSb, полученные методом вытягивания из расплава или ЖФЭ, обладают электропроводностью  $p$ -типа с концентрацией дырок  $(1-2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 6 представлена температурная зависимость коэффициента распределения теллура в антимониде галлия, рассчитанная по модели регулярных растворов, и приведены экспериментальные значения  $K$  для температурного диапазона эпитаксии  $T_{gr} = 380-520^\circ\text{C}$ . Обращают на себя внимание необычно высокие значения  $K$  (порядка 100 и выше). Однако в целом характер зависимости очень близок к тем, которые ранее были получены для коэффициентов распределения теллура в



**Рис. 7.** Зависимости концентрации носителей заряда в эпитаксиальных слоях GaSb от содержания теллура в жидкой фазе  $X_{Te}$  для двух температур роста  $T_{gr}$ , °C: 1 — 420, 2 — 500.



**Рис. 8.** Зависимости подвижности от концентрации носителей в эпитаксиальных слоях  $n$ -GaSb при 300 (1, 2) и при 77 К (3, 4) при температуре эпитаксии  $\sim 520^\circ\text{C}$  (кривые 1, 3) и  $\sim 400^\circ\text{C}$  (кривые 2, 4).

GaAs и GaP [24]. Во всех трех случаях коэффициент распределения теллура при переходе от точки плавления соединения к типичным температурам эпитаксии возрастает примерно на 2 порядка.

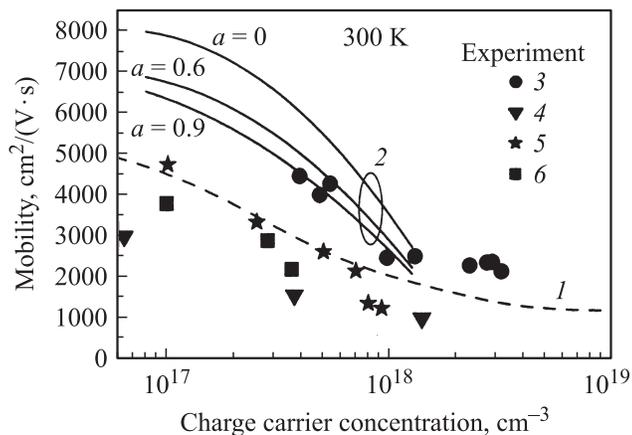
На рис. 7 приведены зависимости концентрации электронов в антимониде галлия от содержания теллура в жидкой фазе для двух температур эпитаксии (кривая 1 —  $T_{gr} = 420^\circ\text{C}$ , кривая 2 —  $500^\circ\text{C}$ ). Увеличение уровня легирования слоев антимонида галлия при понижении температуры эпитаксии объясняется заметным (практически на порядок) увеличением коэффициента распределения теллура. Полученные зависимости позволяют достаточно точно регулировать концентрацию носителей заряда в эпитаксиальных слоях, используя изменение температуры роста и количества теллура.

На рис. 8 приведены экспериментальные зависимости подвижности носителей заряда (электронов) от концентрации доноров в  $n$ -GaSb. Видно, что с ростом концентрации доноров от  $4 \cdot 10^{17}$  до  $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  подвижность уменьшается от 4500 до  $2500 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$ . Этот факт можно объяснить влиянием рассеяния носителей на ионизованных атомах примеси, так как при комнатной температуре большинство примесных атомов ионизовано. Эпитаксиальные слои с концентрацией носителей заряда  $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  характеризовались подвижностями  $4000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$  при  $T = 300 \text{ K}$  и около  $8000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$  при  $T = 77 \text{ K}$  соответственно. Для создания фоточувствительной области фотопреобразователей на основе антимонида галлия использовались слои с легированием эпитаксиального слоя  $(2-6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . При увеличении уровня легирования в материале появляются дефекты, приводящие к увеличению токов утечек в области  $p$ - $n$ -перехода, что ухудшает разделение генерированных носителей заряда. Высоколегированные  $n^+$ -слои антимонида галлия ( $\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) были использованы в качестве тыльных контактных слоев, что позволяет получать омические контакты с низким сопротивлением [25]. Такие слои также могут быть использованы в монолитных двухпереходных фотопреобразователях для создания туннельных  $p$ - $n$ -переходов. Из представленных зависимостей (рис. 8) следует, что на величину подвижности носителей оказывает существенное влияние температура роста эпитаксиального слоя. Так, для образцов, выращенных при достаточно низкой температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$ , наблюдаются значительно меньшие значения (в 2-3 раза) подвижностей носителей заряда, чем для образцов, выращенных при температуре  $\sim 520^\circ\text{C}$ .

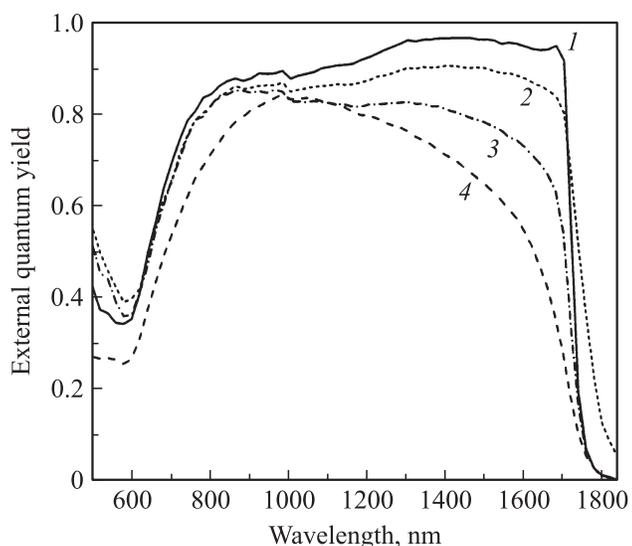
Как следует из сравнения подвижностей в материале, полученном методами Чохральского (рис. 1, 2) и ЖФЭ (рис. 8), значения подвижностей носителей заряда в слитковом материале значительно ниже значений подвижностей в эпитаксиальных слоях, измеренных при температурах 77 и 300 К для концентраций носителей  $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Таким образом, эпитаксиальное выращивание позволяет получать слои с большими значениями подвижности, что можно объяснить меньшим количеством дефектов в выращиваемых слоях по сравнению со слитковым материалом.

На рис. 9 представлены расчетные и экспериментальные зависимости подвижности электронов от их концентрации. На графике рассматриваются концентрации носителей заряда в интервале значений от  $6 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , представляющем наибольший интерес при изготовлении фотоэлектрических преобразователей. Экспериментальные данные, взятые из работ [21, 28-30], получены на образцах антимонида галлия, легированных теллуром и выращенных методами ЖФЭ и МОС-гидридной эпитаксии.

Теоретическому анализу подвижности в соединениях  $A^{III}B^V$  и, в частности, в антимониде галлия посвящено достаточно большое количество работ [12, 26, 27, 31].



**Рис. 9.** Зависимость подвижности электронов от их концентрации в эпитаксиальных слоях  $n$ -GaSb. Расчет в работах: 1 — [27], 2 — [26] ( $a$  — степень компенсации). Эксперимент: 3 — наши данные; 4 — [28,29], LPE; 5 — [21], MOCVD; 6 — [30], MOCVD.



**Рис. 10.** Внешний квантовый выход фотопреобразователей на основе GaSb с базовым слоем, выращенным в различных условиях ЖФЭ: 1 — эпитаксия из расплава, обогащенного Ga, 3 — эпитаксия из расплава, обогащенного Pb, 4 — эпитаксия из расплава, обогащенного Sb. Кривая 2 — фотопреобразователь с базовым слоем из слиткового материала.

В работе [27] для анализа подвижности была предложена эмпирическая модель (модель Caughey–Thomas). Согласно этой работе, экспериментальные значения подвижностей для разных уровней легирования хорошо описываются функцией, которая может быть представлена в форме:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (N/N_{\text{ref}})^{\alpha}} + \mu_{\min},$$

где  $\mu_{\max}$ ,  $\mu_{\min}$  — максимальная и минимальная подвижности носителей заряда соответственно;  $N$  — уровень

легирования полупроводника;  $N_{\text{ref}}$  — концентрация примеси, при которой подвижность составляет половину от своего максимального значения;  $\alpha$  — коэффициент. Зависимость, построенная при помощи данной модели, представлена на рис. 9 (кривая 1).

В работе [26] была предложена модель, которая позволяет оценить теоретический предел подвижности носителей заряда на разных уровнях легирования полупроводника и для различных коэффициентов компенсации. Теоретические зависимости, полученные в этой работе, представлены на рис. 9 (кривые 2). Видно, что теоретический предел для подвижности электронов заметно выше значений, полученных из экспериментальных исследований, особенно для слоев, характеризующихся низкой концентрацией легирующей примеси ( $< 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Экспериментальные данные, полученные в рамках данной работы (заштрихованные круги), заметно ближе по своим значениям к кривой, полученной в работе [26], и достигают значений, соответствующих уровню компенсации  $a = 0.6$  и выше, а также превышают экспериментальные данные, полученные в других работах.

На рис. 10 показаны спектральные зависимости фоточувствительности GaSb-фотопреобразователей, полученных диффузией цинка из газовой фазы в эпитаксиальный и слитковый базовый слой. Как следует из приведенных зависимостей, максимальный внешний квантовый выход (более 0.9) наблюдается для фотоэлементов, в которых фоточувствительная область  $n$ -GaSb получена с помощью эпитаксии из расплава, обогащенного галлием. Плотность фототока в этом случае достигла  $54 \text{ мА/см}^2$  для спектра AM0.

## 4. Заключение

Исследован антимионид галлия, полученный методом Чохральского и методом жидкофазной эпитаксии. Найдены оптимальные условия жидкофазной эпитаксии, позволяющие выращивать слои антимионида галлия, легированные теллуром, характеризующиеся высокими значениями подвижности носителей заряда по сравнению со слитковым антимионидом галлия, выращенным методом Чохральского. Значения подвижностей  $\mu = 4000\text{--}4500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для оптимального уровня легирования  $n = (4\text{--}5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  фоточувствительного слоя фотопреобразователей превышают известные нам из литературы значения подвижностей в антимиониде галлия, полученного различными методами. Данные результаты дают возможность использовать метод жидкофазной эпитаксии для получения высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей.

Работа поддержана в рамках проекта FULISECTRUM Европейской комиссии (Ref. № SES6-CT-2003-502620).

## Список литературы

- [1] L.M. Fraas, G.R. Girard, J.E. Avery, B.A. Arau, V.S. Sundaram, A.G. Thompson. *J. Appl. Phys.*, **66**, 3866 (1989).
- [2] A.W. Bett, O.V. Sulima. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 184 (2003).
- [3] V.M. Andreev, L.B. Karlina, A.B. Kazantsev, V.P. Khvostikov, V.D. Rumyantsev, S.V. Sorokina, M.Z. Shvarts. *Proc. 1st World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion* (Hawaii, USA, 1994) p. 1721.
- [4] S.V. Sorokina, V.P. Khvostikov, M.Z. Shvarts. *Proc. 13th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition* (Nice, France, 1995) p. 61.
- [5] V.P. Khvostikov, V.D. Rumyantsev, O.A. Khvostikova, P.Y. Gazaryan, S.V. Sorokina, N.S. Potapovich, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev. *Proc. 20th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, 2005) p. 191.
- [6] [http://www.girmet.com/Rus/semiconductors\\_Rus/III-V\\_Rus.htm](http://www.girmet.com/Rus/semiconductors_Rus/III-V_Rus.htm).
- [7] <http://www.wafertech.co.uk/>.
- [8] М.Г. Мильвидский, О.В. Пелевин, Б.А. Сахаров. *Физико-химические основы получения разлагающихся полупроводниковых соединений* (М., Металлургия, 1974).
- [9] P.S. Dutta, A.G. Ostrogovsky. *J. Cryst. Growth*, **191**, 904 (1998).
- [10] Н.А. Берг, А.Е. Куницын, А.Г. Мильвидская, М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. *ФТП*, **29**, 1116 (1995).
- [11] А.Е. Куницын, А.Г. Мильвидская, М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. *ФТП*, **31**, 947 (1997).
- [12] R.D. Baxter, F.J. Reid, A.C. Beer. *Phys. Rev.*, **162**, 718 (1967).
- [13] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5821 (1997).
- [14] M. Ichimura, K. Higuchi, Y. Hattori, T. Wada, N. Kitamura. *J. Appl. Phys.*, **68**, 6153 (1990).
- [15] M. Nakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen. *J. Appl. Phys.*, **91**, 4988 (2002).
- [16] C. Anayama, T. Tanahashi, H. Kuwatsuka, S. Nishiyama, S. Isozumi, K. Nakajima. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 239 (1990).
- [17] D. Martin, C. Algora. *Proc. 6th Conf. on Thermophotovoltaic Generation of Electricity* (Freiburg, Germany, 2004) p. 311.
- [18] Т.И. Воронина, Б.Е. Джурганов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **32**, 278 (1998).
- [19] D. Zivkovic, Z. Zivkovic, L. Stuparevic, S. Rancic. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **65**, 805 (2001).
- [20] D. Zivkovic, I. Katayama, A. Kostov, Z. Zivkovic. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**, 567 (2003).
- [21] F. DMITROTH, C. Agert, A.W. Bett. *J. Cryst. Growth*, **248**, 265 (2003).
- [22] В.С. Сорокин, С.В. Сорокина, В.П. Хвостиков. *Изв. вузов. Матер. электрон. техники*, **4**, 55 (1999).
- [23] G.B. Stringfellow. *J. Phys. Chem. Sol.*, **35**, 775 (1974).
- [24] A.S. Jordan, F.A. Trumbore, K.B. Wolfstrim, A. Kowalchik, D.D. Roccasecca. *Anodic Oxide Layers on Aluminium*, **120** (6), 789 (1973).
- [25] В.П. Хвостиков, М.Г. Растегаева, О.А. Хвостикова, С.В. Сорокина, А.В. Малевская, М.З. Шварц, А.Н. Андреев, Д.В. Давыдов, В.М. Андреев. *ФТП*, **40** (10), 1275 (2006).
- [26] V.W.L. Chin. *Sol. St. Electron.*, **38** (1), 59 (1995).
- [27] D.M. Caughey, R.E. Thomas. *Proc. of the Institute of Electrical and Electronics Engineers*, **55**, 2192 (1967).
- [28] J. Olvera-Hernández, F. de Anda, H. Navarro-Contreras, V.V. Mishurnyi. *J. Cryst. Growth*, **208**, 27 (2000).
- [29] H. Miki, K. Segawa, K. Fujibayashi. *Jap. J. Appl. Phys.*, **13**, 203 (1974).
- [30] F. Pascal, F. Delannoy, J. Bougnot, L. Gouskov, G. Bougnot, P. Grosse, J. Kaoukab. *J. Electron. Mater.*, **19**, 187 (1990).
- [31] D. Martin, C. Algora. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 1040 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

### Investigation of properties of epitaxial and crystal GaSb

V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, N.S. Potapovich,  
O.A. Khvostikova, A.S. Vlasov, E.P. Rakova,  
V.M. Andreev

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

**Abstract** With using the Hall method, regularities of doping gallium antimonide, obtained by the Czochralski technique and also grown by the liquid phase epitaxy technique, with tellurium have been investigated. Optimum conditions for the liquid phase epitaxy have been found, which allow growing the gallium antimonide layers doped with tellurium characterized by high values of charge carrier mobilities compared with those of bulk gallium antimonide grown by the Czochralski technique. Possibilities to improve output parameters of photoconverters obtained by diffusion of Zn into *n*-GaSb from the gas phase and by the liquid phase epitaxy are discussed.