

ПОДАВЛЕНИЕ «ПРИРОДНЫХ» АКЦЕПТОРОВ В GaSb ПУТЕМ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ВИСМУТОМ

Гермогенов В. П., Отман Я. И., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В.,
Эпиктетова Л. Е.

Исследована фотолюминесценция при 4.2 К слоев GaSb : Bi, выращенных методом жидкофазной эпитаксии. Показано, что изовалентное легирование висмутом позволяет существенно снизить концентрацию «природных» акцепторов и свободных дырок в антимониде галлия. Это явление, по-видимому, обусловлено двумя механизмами, наблюдаемыми ранее при исследовании изовалентного легирования соединений $A^{III}B^V$ в жидкофазной эпитаксии: в области $0.1 < [Bi]_{ж} < 0.7$ ат. доли — в основном за счет присутствия висмута в твердой фазе, в области $[Bi]_{ж} \approx 0.8-0.9$ ат. доли — в основном за счет изменения свойств жидкой фазы.

Введение. Известно [1-4], что антимонид галлия, выращиваемый из жидкой фазы, как правило, обладает проводимостью *p*-типа вследствие образования в процессе роста в значительных концентрациях «природных» акцепторов. В работе [5] было показано, что концентрация этих акцепторов можно снизить путем изовалентного легирования антимонида галлия индием. В [6] отмечалось, что интенсивность полосы фотолюминесценции (ФЛ) при 77 К, связанной с природными акцепторами, в антимониде галлия, легированном висмутом, ниже, чем в нелегированном GaSb.

В данной работе исследована излучательная рекомбинация при 4.2 К в антимониде галлия, легированном висмутом, с целью выяснения влияния указанной изовалентной примеси (ИВП) на концентрацию природных акцепторов.

Методика эксперимента

Эпитаксиальные слои GaSb : Bi выращивались на подложках нелегированного антимонида галлия с ориентацией (100) при охлаждении насыщенных растворов-расплавов галлий—сурьма—висмут в интервале 470—450 °С со скоростью 0.3—0.4 град/мин [7]. Толщина слоев составляла 10—20 мкм. Концентрация висмута в слоях определялась методом рентгеноспектрального микроанализа и во всех образцах не превышала 0.3 ат%. Все слои обладали проводимостью *p*-типа. Поскольку подложки GaSb также обладали проводимостью *p*-типа с концентрацией свободных дырок $\geq 10^{17}$ см⁻³, для определения концентрации свободных носителей в эпитаксиальной пленке производились многократные измерения коэффициента Холла при послойном стравливании подложки в полирующем травителе. Концентрация дырок оценивалась также по величине дифференциальной термоэдс. Фотолюминесценция (ФЛ) исследовалась при 4.2 К по методике, описанной в [5].

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены типичные спектры ФЛ при 4.2 К эпитаксиальных слоев GaSb : Bi, а также нелегированного слоя GaSb, полученных в идентичных условиях. В спектре ФЛ нелегированного GaSb наблюдаются характерная структура экситонных линий FE, BE1, BE2, BE3, BE4, а также линии, связанные с природными акцепторами, A ($\hbar\omega = 777$ мэВ) и B ($\hbar\omega = 756$ мэВ) [5,8,9].

Рассмотрим структуру спектра ФЛ GaSb : Bi.

Известно, что при легировании антимонида галлия висмутом образуется твердый раствор изовалентного замещения [7], что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны E_g [10]. На рис. 2 представлена зависимость энергетического положения линий ФЛ от величины E_g . Сплошными прямыми показано расчетное смещение линий без учета изменения энергий ионизации центров

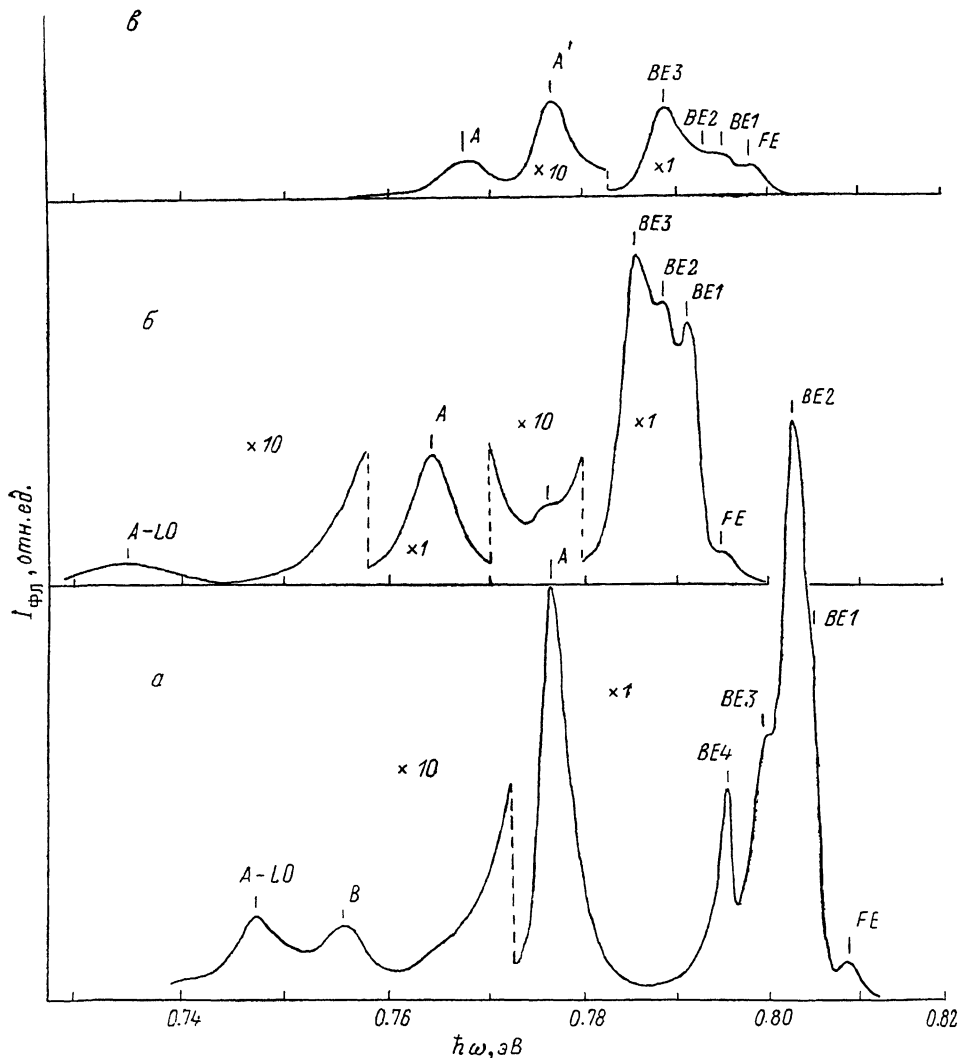


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции при 4.2 К антимонида галлия, легированного висмутом (б, в) и нелегированного (а).

Концентрация висмута в жидкой фазе, ат. доли: б — 0.12, в — 0.84; в твердой фазе, ат. %: б — 0.22, в — 0.16.

эффективных масс носителей заряда и прочих параметров. Видно, что смещение экситонных линий FE, BE1, BE2, BE3 хорошо описывается расчетными прямыми. Смещение полосы A и ее фонового повторения происходит несколько медленнее, чем уменьшение E_g , что, по-видимому, свидетельствует о некотором уменьшении энергии ионизации этого природного акцептора.

Особенностью спектров ФЛ GaSb : Bi является слабая полоса A', энергетическое положение которой не изменяется при варьировании концентрации висмута и соответствует линии природных акцепторов нелегированного антимонида галлия. Поскольку интенсивность этой полосы не коррелировала с концентрацией висмута, но зависела от толщины слоев GaSb : Bi, можно заключить, что полоса A', скорее всего, обусловлена излучением подложки.

Таким образом, спектр ФЛ GaSb : Bi содержит те же компоненты, что и спектр нелегированного антимиониды галлия. Однако интенсивности этих компонент при легировании висмутом существенно изменяются. В частности, из рис. 2 видно, что в GaSb : Bi не удается сколько-нибудь надежно идентифицировать экситонную линию BE4 и акцепторную линию B ввиду значительного уменьшения их интенсивности.

Зависимости интенсивностей линий BE3 и A от концентрации висмута жидкой фазы $[Bi]_{ж}$ представлены на рис. 3, а (кривые 1 и 2 соответственно). Видно, что при легировании висмутом интенсивность экситонной полосы BE3 изменяется немонотонно. В области $[Bi]_{ж} \sim 0.1-0.4$ и при $[Bi]_{ж} = 0.9$ ат. доли I_{BE3} выше, чем в исходном материале, в ~ 2 раза, а в области $[Bi]_{ж} = 0.5-0.8$ ат. доли в ~ 2 раза ниже.

Интенсивность линии A изменяется гораздо сильнее, причем быстро уменьшается уже при малых концентрациях висмута в жидкой фазе. В области $0.1 < [Bi]_{ж} < 0.4$ ат. доли I_A составляет примерно 1/3 от соответствующего значения в исходном материале и дополнительно уменьшается при дальнейшем увеличении $[Bi]_{ж}$. При $[Bi]_{ж} \approx 0.9$ ат. доли (максимальная возможная концентрация висмута в жидкой фазе при использованной температуре роста) I_A примерно на порядок

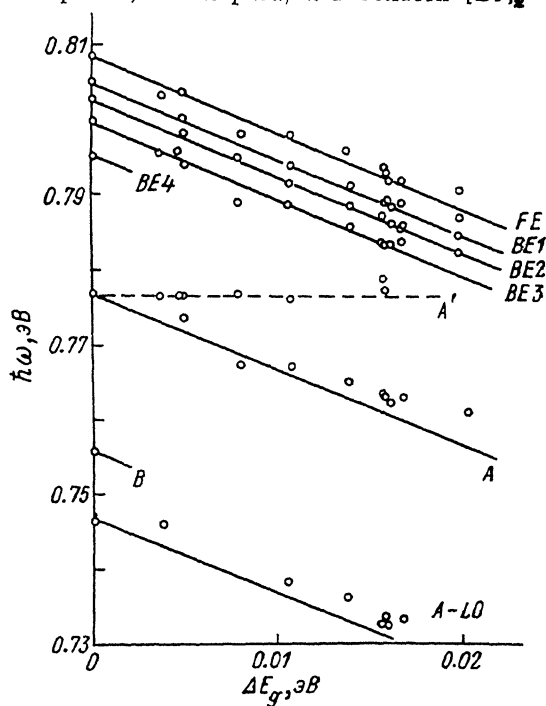


Рис. 2. Зависимости энергетического положения линий фотолюминесценции при 4.2 К $h\omega$ от изменения ширины запрещенной зоны E_g при легировании GaSb висмутом.

Сплошные прямые — расчет.

ниже, чем в нелегированном GaSb. Предельно же низкие интенсивности этой линии ФЛ, связанной с природными акцепторами (на 2 порядка ниже, чем в исходном материале), наблюдались в образцах, выращенных из растворов-расплавов с $[Bi]_{ж} \approx 0.15$ и 0.85 ат. доли.

На рис. 3, б представлена зависимость от концентрации висмута в жидкой фазе отношения интенсивностей линии экситона BE2, связанного на природном акцепторе, к интенсивности свободного экситона FE (I_{BE2}/I_{FE}). Видно, что, как и I_A , отношение I_{BE2}/I_{FE} уменьшается при легировании GaSb висмутом, причем в образцах, выращенных из растворов-расплавов с $[Bi]_{ж} \approx 0.15$ и 0.8-0.9 ат. доли, это отношение более чем на порядок ниже, чем в исходном материале, выращенном в идентичных условиях.

В отличие от интенсивностей отдельных линий ФЛ, которые могут, вообще говоря, изменяться не только из-за изменения концентрации соответствующих рекомбинационных центров, но и, например, из-за изменения скорости безызлучательной рекомбинации, отношение интенсивностей двух экситонных полос мало чувствительно к подобным факторам. Поэтому на основании экспериментальных данных, представленных на рис. 3, а, б, можно, по-видимому, считать установленным тот факт, что изовалентное легирование GaSb висмутом в процессе жидкофазной эпитаксии вызывает снижение концентрации природных акцепторов в материале.

Поскольку, как отмечалось выше, именно природные акцепторы, как правило, определяют тип проводимости и электрофизические свойства антимиониды

галлия, представляет интерес значение концентрации свободных дырок в GaSb : Bi. С этой целью нами был измерен коэффициент Холла образцов при послойном стравливании подложки. Результаты эксперимента представлена на рис. 4. Видно, что по мере стравливания подложки холловская концентрация свободных дырок $p=1/eR_H$ уменьшается и в эпитаксиальном слое не превышает $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что в $\sim 4-6$ раз ниже, чем в эпитаксиальных слоях GaSb висмутом не легированных. Этот результат подтверждается также независимыми оценками концентрации свободных дырок по дифференциальной термоэдс. Следует отметить, что холловская подвижность свободных носителей в GaSb : Bi оказалась близкой или чуть меньшей холловской подвижности в нелегированном GaSb и составила $800-1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 300 К.

Таким образом, результаты измерений коэффициента Холла и дифференциальной термоэдс, как и данные ФЛ, свидетельствуют о том, что легировании антимонида галлия висмутом в процессе жидкофазной эпитаксии вызывает снижение концентрации природных акцепторов в материале.

На рис. 3, в представлена зависимость полуширины линии ФЛ А (δ) от

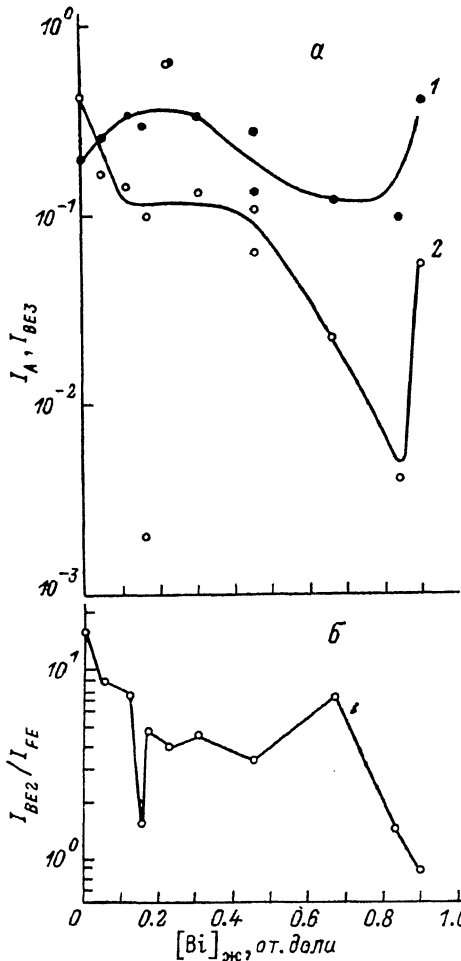


Рис. 3. Зависимости от содержания висмута в жидкой фазе интенсивностей линий BE3 (1) и А (2) (а), отношения интенсивностей экситонных линий BE2 к FE (б), полуширины линии А (в).

содержания висмута в жидкой фазе. Видно, что зависимость немонотонна. Если слой GaSb, выращенные из растворов-расплавов на основе галлия и висмута, характеризуются близкими значениями δ , то в промежуточной области составов жидкой фазы линия ФЛ природного акцептора существенно уширяется. Сходные зависимости полуширины от содержания висмута в растворе-расплаве наблюдались и для других линий ФЛ.

Уширение линий ФЛ в GaSb : Bi могло бы быть связано с флуктуациями электростатического потенциала вследствие увеличения числа заряженных примесей [11]. Однако, поскольку концентрация свободных дырок и природных акцепторов в GaSb : Bi ниже, а подвижность носителей близка к соответствующему значению в не легированном висмутом материале, рассматриваемая причина представляется нам маловероятной. Другая причина уширения линий ФЛ — флуктуации концентрации изovalентной примеси, вызывающие флуктуации ширины запрещенной зоны [12]. Поскольку в исследованных

образцах полуширина линий ФЛ коррелировала с содержанием висмута в твердой фазе [7, 10], указанная причина является, по-видимому, наиболее вероятной.

Обсуждение результатов

Итак, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что легирование антимонида галлия висмутом в процессе жидкофазной эпитаксии позволяет заметно снижать концентрацию природных акцепторов и свободных дырок в материале.

Предшествующие исследования изовалентного легирования соединений A_3B_5V в условиях жидкофазной эпитаксии позволяют выделить две основные причины воздействия изовалентных примесей на собственные дефекты и электрически активные примеси материала.

Во-первых, такое воздействие может происходить вследствие изменения свойств жидкой фазы за счет изменения растворимости и коэффициентов диффузии основных компонентов и примесей, а также изменения гетерогенного равновесия на поверхности роста, что влияет, например, на стехиометрию растущего кристалла. Ранее было показано [13], что этот механизм реализуется при легировании висмутом арсенида галлия при содержании Bi в составе растворителя > 0.9 ат. доли.

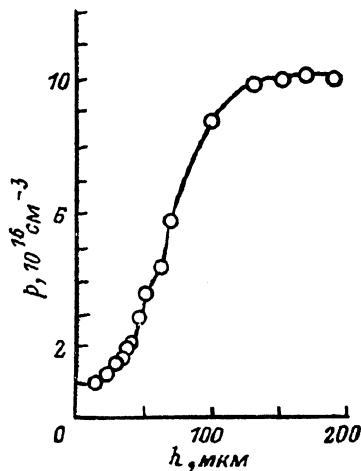


Рис. 4. Зависимость усредненной холловской концентрации дырок $p = 1/2R_H$ от толщины образца.

Во-вторых, воздействие изовалентных примесей на ансамбль дефектов и электрически активных примесей кристалла может быть связано с присутствием ИВП непосредственно в кристалле, например, за счет создаваемых ИВП локальных упругих напряжений. Предполагается, в частности, что этот механизм реализуется при введении в арсенид и антимонид галлия ~ 0.1 ат% индия [5, 14]. С учетом различий ковалентных радиусов (1.26 и 1.44 Å для Ga и In, 1.36 и 1.46 Å для Sb и Bi) в GaSb : Bi можно ожидать соответствующих эффектов при концентрации висмута ~ 0.2 ат%.

Особенность системы Ga—Sb—Bi состоит в том [7], что при предельно большой концентрации висмута в жидкой фазе (0.8—0.9 ат. доли) его растворимость в выращиваемом эпитаксиальном слое невелика (< 0.1 ат%). Напротив, при меньшей концентрации $[Bi]_{ж}$ его содержание в твердой фазе может достигать 0.3 ат%.

Таким образом, в системе Ga—Sb—Bi можно ожидать проявления обоих указанных выше механизмов воздействия ИВП Bi на ансамбль точечных дефектов кристалла, однако проявляться эти эффекты должны отдельно при различных концентрациях висмута в жидкой фазе.

С учетом высказанных соображений данные, представленные на рис. 3, а, б, могут быть интерпретированы следующим образом. При введении в расплав небольших количеств висмута свойства жидкой фазы изменяются относительно слабо, однако концентрация висмута в твердой фазе быстро возрастает. При этом происходит подавление природных акцепторов по механизму, аналогичному наблюдавшемуся ранее в GaSb : In или GaAs : In. При $0.1 < [Bi]_{ж} < 0.7$ ат. доли концентрация висмута в твердой фазе достигает предельного значения (~ 0.3 ат%) и изменяется относительно мало [7]. При большей $[Bi]_{ж}$ концентрация висмута в твердой фазе уменьшается, в связи с чем можно было бы ожидать возрастания концентрации природных акцепторов до исходного уровня, однако при $[Bi]_{ж} \sim 0.8—0.9$ ат. доли изменяются свойства жидкой фазы и подавление природных акцепторов осуществляется по механизму, аналогичному наблюдавшемуся ранее в GaAs : Bi [13].

В подтверждение описанной схемы воздействия висмута на природные акцепторы в GaSb помимо чисто качественного предположения об общности физических явлений, происходящих в процессе ЖФЭ при изовалентном легировании различных соединений $A^{III}B^V$, следует привести следующие факты.

1) Экспериментальные значения концентрации висмута в твердой фазе необходимого для подавления природных акцепторов, соответствуют расчетным.

2) Наличие на относительно плавной зависимости концентрации природных акцепторов от концентрации висмута в кристалле резкого минимума в узком интервале соответствует аналогичным эффектам, наблюдавшимся ранее в GaAs:In и GaAs:Sb [14, 15].

3) Снижение концентрации природных акцепторов в области $[Bi]_{\text{ж}} \approx 0.8-0.9$ ат. доли соответствует эффекту «очистки», наблюдавшемуся при тех же $[Bi]_{\text{ж}}$ в GaAs:Bi [13].

4) Как и при «очистке» арсенида галлия висмутом, изменение концентрации природных акцепторов в GaSb:Bi в области больших $[Bi]_{\text{ж}}$ оказалось весьма значительным (более чем на порядок).

Таким образом, можно заключить, что при легировании антимонида галлия изовалентной примесью — висмутом имеет место снижение концентрации природных акцепторов, что позволяет получать эпитаксиальные слои GaSb с концентрацией свободных дырок $< 1 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Это явление, по-видимому, обусловлено двумя механизмами, выявленными ранее при исследовании изовалентного легирования соединений $A^{III}B^V$ в жидкофазной эпитаксии: в области $0.1 < [Bi]_{\text{ж}} < 0.7$ ат. доли — в основном за счет присутствия висмута в твердой фазе, в области $[Bi]_{\text{ж}} \approx 0.8-0.9$ ат. доли — в основном за счет изменения свойств жидкой фазы.

Авторы благодарны Т. А. Полянской за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Effer D., Etter P. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1964. V. 25. N 2. P. 451.
- [2] Van der Meulen Y. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. N 1. P. 25—32.
- [3] Woelk C., Benz K. W. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 27. N 1. P. 177—182.
- [4] Takeda Y., Noda S., Sasaki A. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. N 6. P. 656—658.
- [5] Бирюлин Ю. Ф., Гермогенов В. П., Отман Я. И., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В., Эпиктетова Л. Е. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 1118—1124.
- [6] Зиновьев В. Г., Моргун А. И., Уфимцев В. Б., Аршавский А. Н. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 2. С. 337—339.
- [7] Бирюлин Ю. Ф., Гермогенов В. П., Ивлева О. М., Конников С. Г., Отман Я. И., Третьяков В. В., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В., Шульбах В. А., Эпиктетова Л. Е. // Письма ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 18. С. 1651—1655.
- [8] Ruhle W., Jakowetz W., Wolk C., Linnebach R., Pilkuhn M. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 73. N 1. P. 255—264.
- [9] Jakowetz W., Ruhle W., Breuninger K., Pilkuhn M. // Phys. St. Sol. (a). 1972. V. 12. N 1. P. 169—174.
- [10] Гермогенов В. П., Отман Я. И., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 8. С. 1517—1518.
- [11] Леважко А. П., Осипов В. В. // УФН. 1981. Т. 133. В. 3. С. 427—477.
- [12] Петросян С. Г., Чалдышев В. В., Шик А. Я. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 9. С. 1565—1572.
- [13] Бирюлин Ю. Ф., Воробьева В. В., Голубев В. Г., Голубев Л. В., Иванов-Омский В. И., Новиков С. В., Осутин А. В., Савельев И. Г., Чалдышев В. В., Шмарцев Ю. В., Ярошевич О. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 12. С. 2201—2209.
- [14] Воробьева В. В., Зушинская О. В., Новиков С. В., Савельев И. Г., Чалдышев В. В. // ЖТФ. 1989. Т. 59. В. 8. С. 164—167.
- [15] Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 11. С. 2022—2024.

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

Получена 20.02.1990
Принята к печати 21.02.1990