

ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНОИДОВ НА ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaP

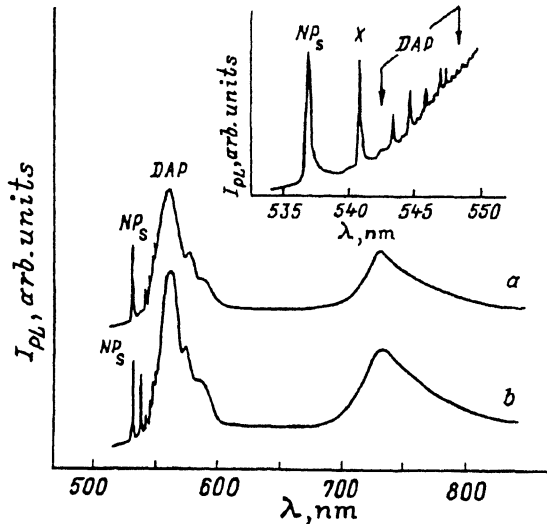
© В.Д. Алешин, Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич, Н.А. Соболев

Белорусский государственный университет,
220080 Минск, Беларусь
(Получена 3 июля 1995 г. Принята к печати 2 октября 1995 г.)

Методами фотолюминесценции и вольт-емкостных измерений исследованы эпитаксиальные слои GaP, легированные редкоземельными элементами Gd и Dy в процессе жидкофазной эпитаксии. Установлено, что введение редкоземельных элементов в расплав приводило к появлению в спектрах фотолюминесценции узкой полосы вблизи 541 нм. Экспериментальные результаты проанализированы с учетом геттерирования донорных примесей в расплаве и образования в кристалле структурных дефектов акцепторного типа.

В последние годы усилился интерес к вопросам, связанным с разработкой светоизлучающих приборов видимого диапазона. Перспективным материалом для указанных целей является GaP. Легирование соединений $A^{III}B^V$ редкоземельными элементами (РЗЭ) приводит к снижению концентрации донорных примесей и подавлению обусловленных ими полос фотолюминесценции [1,2]. Однако до последнего времени вопрос о механизмах процессов, происходящих при легировании указанными примесями соединений $A^{III}B^V$ (и в частности GaP [3]), остается открытым. Так, ряд исследователей [3,4] утверждает, что при легировании GaP редкими землями возможно введение дополнительных дефектов акцепторной природы. Другая же точка зрения заключается в том, что имеет место геттерирование примесей в расплаве [5]. Заметим, что интерес к $A^{III}B^V$:РЗЭ проявляется также вследствие возможности применения указанных материалов при разработке источников света с длиной волны ~ 1.5 мкм для волоконно-оптических линий связи [6-8].

В настоящей работе исследовались эпитаксиальные слои (ЭС) фосфида галлия (толщиной до 20 мкм), выращенные на подложках GaP:S и легированные Gd и Dy в процессе кристаллизации из растворов, обогащенных Ga, в температурном интервале 650–975°С. Скорость охлаждения раствора варьировалась в пределах 0.5–5.0°С/мин. Концентрация РЗЭ в расплаве не превышала 0.2 вес.%. Для ряда образцов с целью получения особо чистых слоев GaP производились переборка реактора и высокотемпературный нагрев пересыщенного расплава в течение 33 ч в вакууме. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались в квазистационарном режиме возбуждения и регистрации при



Спектры фотолюминесценции традиционных слоев GaP (а), GaP:PЗЭ и особо чистых пленок, полученных из расплава, подвергавшихся высокотемпературному нагреву (б).

$T = 4.2-300$ К. Оптическое возбуждение осуществлялось дуговой ксеноновой лампой ДКСЭл-1000 либо лазером ЛГН-404. Рекомбинированное излучение регистрировалось с освещенной стороны образца.

Концентрация PЗЭ в ЭС была ниже предела обнаружения рентгеноспектрального анализа. Анализ вольт-емкостных измерений говорит о неравномерности легирования ЭС мелкими примесями по глубине. Методом емкостной спектроскопии электрически активных дефектов с глубокими уровнями в эпитаксиальных слоях (в концентрациях $> 10^{11} \text{ см}^{-3}$) обнаружено не было. Однако после облучения γ -квантами ^{60}Co (флюенсом $4.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) были зарегистрированы 4 пика с энергиями активации 0.23, 0.32, 0.60 и 0.72 эВ и концентрациями от $5 \cdot 10^{11}$ до $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Легирование PЗЭ приводило к резкому уменьшению концентрации свободных носителей заряда, вплоть до инверсии типа проводимости на дырочный. Оно, как и увеличение скорости охлаждения расплава (до $3-5^\circ\text{C}/\text{мин}$), способствовало усилению неоднородности распределения носителей заряда в ЭС, что проявлялось в ухудшении качества барьеров Шоттки.

В спектрах всех исследовавшихся образцов (см. рисунок) наблюдались линии, характерные для GaP: экситон, связанный на примеси серы (NP_s), а также ряд узких линий на фоне широкой полосы, обусловленных рекомбинацией на донорно-акцепторных парах (DAP), связанных с примесью углерода [9]. В инфракрасной области во всех спектрах ФЛ наблюдалась широкая полоса, форма и интенсивность которой изменялись в зависимости от условий выращивания и легирования. Она, вероятнее всего, является суперпозицией двух полос с максимумами вблизи 1.70 и 1.55 эВ [10]. В легированных Gd и Dy образцах наряду с названными полосами наблюдалась слабая полоса в диапазоне энергий 1.35-1.40 эВ.

Введение Dy и Gd в расплав приводило к появлению узкой X -полосы вблизи 541 нм (см. вставку на рисунке). Интенсивность ее возрастала при увеличении концентрации редкоземельного элемента в расплаве. При этом наблюдалось уменьшение отношения интенсивности NP_s/DAP (\sim в 1.5 раза). С другой стороны, снижение интенсивности возбуждения (\sim в 4 раза) также приводило к аналогичному уменьшению отношения интенсивностей NP_s/DAP . Таким образом, введение в расплав примеси РЗЭ адекватно увеличению мощности возбуждения. Добавление в расплав РЗЭ увеличивало также интенсивность фотолюминесценции во всей исследовавшейся области длин волн. Это, вероятнее всего, обусловлено повышением времени жизни неравновесных носителей заряда в $GaP:РЗЭ$ (по нашим оценкам почти на порядок).

При снижении мощности возбуждения интенсивность X -полосы падала синхронно с NP_s . Указанный факт, а также идентичность температурных зависимостей этих полос (их интенсивности при увеличении температуры измерения резко падали и при $T < 100\text{ К}$ они не наблюдались) наводят на мысль о том, что указанная полоса обусловлена экситоном, связанным на какой-либо примеси или дефекте.

Полученные данные не позволяют однозначно интерпретировать природу указанной X -полосы. Единственное, что можно утверждать достоверно, это то, что в состав ее не входит РЗЭ, так как в особо чистых образцах, полученных из отожженного в вакууме расплава и не содержащих РЗЭ, она также наблюдалась.

При анализе экспериментальных данных, на наш взгляд, полезно учесть результаты исследований $Si:РЗЭ$, в которых можно однозначно проследить влияние лантаноидов на примесный состав кристалла. Нами ранее установлено [11,12], что введение в расплав РЗЭ в концентрации $\sim 0.1\text{ вес.}\%$ приводит к очистке монокристаллов и ЭС Si от углерода и других технологических примесей (Au , Cu и т.д.), являющихся эффективными центрами рекомбинации в кремнии. Причем в расплаве РЗЭ эффективно взаимодействуют с углеродом с образованием соединений типа $РЗЭ_nC_m$, которые выпадают в виде шлака. Обнаружено также, что РЗЭ взаимодействуют с фосфором, являющимися в кремнии основной мелкой примесью, что приводит к снижению концентрации основных носителей заряда в n - Si .

При отжиге оснастки с расплавом происходит испарение прежде всего летучих примесей (в нашем случае серы и фосфора). Известно также [1,2], что РЗЭ в расплавах $A^{III}B^V$ активно взаимодействуют с примесями VI группы (в частности с серой) и в значительно меньшей степени с элементами II и III группы, уменьшая содержание технологических примесей в соединениях $A^{III}B^V$. Таким образом, падение отношения NP_s/DAP , которое имело место в особо чистых и легированных РЗЭ образцах ЭС GaP , обусловлено снижением концентрации технологической примеси серы. Геттерирующим эффектом РЗЭ и прогрева обусловлено также общее возрастание интенсивности ФЛ, что связано с увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда.

С другой стороны, присутствие в спектрах ФЛ $GaP:РЗЭ$ не наблюдавшейся в нелегированных образцах X -полосы, а также имевшее место снижение концентрации электронов в указанных слоях указывают на то, что легирование лантаноидами приводит к введению дополнительных дефектов акцепторного типа.

Вероятнее всего, X -полоса обусловлена неким структурным дефектом. Поскольку при введении в расплав РЗЭ взаимодействуют с фосфором, смещая стехиометрическое равновесие в сторону Ga, не исключено, что в состав дефекта, ответственного за эту линию, входит V_p .

Вхождение углерода в состав дефекта, ответственного за X -линию, маловероятно, ибо в противном случае X -линия в особо чистых ЭС GaP должна быть интенсивнее, чем в GaP:РЗЭ, что не соответствует экспериментальным данным. Длительный прогрев расплава должен приводить к растворению графитовой оснастки, обогащению его углеродом и к росту концентрации примеси углерода (интенсивности DAP) в ЭС. Однако, с другой стороны, РЗЭ в расплаве взаимодействует с углеродом с образованием шлаков, что должно приводить к уменьшению его концентрации в ЭС по сравнению с контрольным образцом. Аналогичный эффект геттерирования углерода редкоземельными элементами в расплаве мы наблюдали [10,11] при выращивании монокристаллического кремния, а также при получении ЭС Si жидкофазной эпитаксией. Таким образом, с учетом вышесказанного предположение авторов [3] о том, что повышение концентрации акцепторов при легировании $A^{III}V$ лантаноидами связано с возрастанием растворимости углерода для GaP, на наш взгляд, не совсем справедливо.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что введении РЗЭ в расплав имеют место одновременно два механизма: очистка материала от технологических примесей в расплаве и введение дополнительных центров, не связанных с РЗЭ, а обусловленных, вероятнее всего, структурными дефектами.

Список литературы

- [1] V. Kovaleńko, V. Krasnov, V. Malyshev. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1755 (1993).
- [2] В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренков. *ФТП*, **24**, 610 (1990).
- [3] Т.А. Лагвилава, М.Г. Мильвидский, Е.В. Соловьева. *ФТП*, **24**, 1367 (1990).
- [4] S.L. Pyshkin, A. Anedda. *Mater. Res. Soc. Proc.*, **301** [*Rareearth Doped Semicond.* (1993) p. 207].
- [5] В.А. Касаткин, Ф.П. Кесаманлы, В.Ф. Мастеров, В.В. Романов, Б.Е. Саморуков. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **16**, 1901 (1980).
- [6] X.Z. Wang, B.W. Wessele. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1537 (1994).
- [7] В.Ф. Мастеров. *ФТП*, **27**, 1435 (1993).
- [8] I.A. Buyanova, A.J. Neuhafen, B.W. Wessels. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2461 (1992).
- [9] P.J. Dean, C.J. Frosch, H. Henry. *J. Appl. Phys.*, **39**, 5631 (1968).
- [10] J.A. Garcia, A. Remon, F. Dominques-Adame, J. Piqueras. *Mater. Chem. Phys.*, **28**, 267 (1991).
- [11] D.I. Brinkevich, N.M. Kazuchts, V.V. Petrov. *Mater. Res. Soc. Proc.*, **301** [*Rare-Earth Doped Semicond.* (1993) p. 79].
- [12] V.V. Borschensy, D.I. Brinkevich, V.V. Petrov, V.S. Prosolovich. *Mater. Res. Soc. Proc.*, **301** [*Rare-Earth Doped Semicond.* (1993) p. 73].

Редактор В.В. Чалдышев

The influence of lanthanides on the defect-impurity composition of epitaxial GaP layers

V.D. Aleshin, D.I. Brinkevich, S.A. Vabishchevich, N.A. Sobolev

Belarusian State University, 220080 Minsk, Belarus