

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ InAsSbP

Воронина Т. И., Лагунова Т. С., Моисеев К. Д., Прокофьева Н. А.,
Попова Т. Б., Сиповская М. А., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П.

Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев твердых растворов $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$, полученных методом жидкостной эпитаксии в интервале составов $0.03 \leq x \leq 0.26$. Из спектральных характеристик фотопроводимости показано, что ширина запрещенной зоны E_g изменяется от 0.41 до 0.52 эВ при $T=77$ К с ростом x от 0.03 до 0.26. Из температурной зависимости коэффициента Холла в нелегированных слоях выявлены два донорных уровня с энергиями активации $E_{D_1} \approx 0.002$ эВ и $E_{D_2} \approx 0.03$ эВ.

Показано, что легирование теллуром и оловом позволяет получить материал в широком интервале концентраций от 10^{16} до 10^{19} см $^{-3}$. Найдены концентрации атомов Te и Sn в твердой и жидкой фазах и определены их коэффициенты сегрегации: $C_{\text{Te}} = 0.6 - 0.96$, $C_{\text{Sn}} \approx 0.01$.

Интерес к оптоэлектронным приборам, работающим в спектральном диапазоне 2.5–4.5 мкм, стимулирует поиск и изучение твердых растворов с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.26 - 0.6$ эВ. Ранее нами исследовались твердые растворы $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}_{1-y}\text{As}_y$, которые при $x \leq 0.22$ имели ширину запрещенной зоны $0.8 \geq E_g \geq 0.56$ эВ, а при $x \geq 0.8$ — практически не меняющуюся от состава $E_g \approx 0.26$ эВ ($T=300$ К) и $E_g \approx 0.32$ эВ ($T=77$ К) [1, 2]. При $0.22 \leq x \leq 0.8$ в этом твердом растворе лежит область несмешиваемости.

В работе [3] было показано, что в системе $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$, выращиваемой на подложке InAs методом жидкофазной эпитаксии, может быть получен непрерывный ряд твердых растворов с $0.0 < x < 0.39$, где $0.35 < E_g < 0.6$ эВ при $T = 300$ К. Таким образом, перекрывается область несмешиваемости GaInSbAs в очень актуальном спектральном диапазоне 2.5–4.5 мкм, в котором лежат линии поглощения многих промышленных и природных газов, что делает эти растворы исключительно актуальными для решения экологических задач. Первые сообщения о получении данных твердых растворов методом жидкофазной эпитаксии были опубликованы в работах [4–6]. Однако электрофизические свойства этих материалов до сих пор не изучались.

Данная работа посвящена исследованию электрических и фотоэлектрических свойств твердых растворов $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ в широком диапазоне изменения содержания фосфора ($0.03 \leq x \leq 0.26$) как нелегированных, так и легированных примесями (теллуром и оловом), которые чаще всего используются для изготовления приборов. Цель работы состояла в изучении энергетического спектра данного твердого раствора с различным содержанием фосфора и определении коэффициентов сегрегации примесей теллура и олова.

Твердые растворы $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$, изопериодные к подложке InAs в интервале составов $x=0.03-0.26$, были получены методом жидкостной эпитаксии из исходных компонентов InP, InAs, In, Sb. Состав твердого раствора на границе с подложкой определялся с помощью рентгеновского микроанализатора *Camebax*. Температура выращивания при $x \leq 0.15$ была 650 °С, толщина эпитаксиальных слоев твердых растворов составляла ≈ 100 мкм. В этих образцах подложка перед измерениями сошлифовывалась. При $x=0.26$ температура жидко-

Таблица 1

№ образца	x	y	$T_{\text{выр}}, ^\circ\text{C}$	Толщина, мкм	$T = 77 \text{ K}$		
					$n, \text{см}^{-3}$	$u, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$E_g, \text{эВ}$
1	0.03	0.015	650	100	$9 \cdot 10^{16}$	29000	0.41
2	0.16	0.07	650	100	$8 \cdot 10^{17}$	14000	0.48
3	0.26	0.12	550	3	$1.8 \cdot 10^{16}$	13000	0.52

стойной эпитаксии $T=550^\circ\text{C}$, слои были тонкие (3—5 мкм). В этом случае в качестве подложки использовался сильно компенсированный $p\text{-InAs}:\text{Zn}$ ($\rho \approx \approx 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $T=77 \text{ K}$), который был полупроводником вплоть до температуры $T \approx 200 \text{ K}$ (при более высоких температурах из-за низкой концентрации носителей тока начинается переход к собственной проводимости, сопротивление подложки резко падает).

Вначале рассмотрим фотоэлектрические свойства. Спектральные зависимости фотопроводимости для образцов с различным содержанием фосфора, характеристики которых даны в табл. 1, представлены на рис. 1, а. Как видно из рисунка, с уменьшением x происходит сдвиг максимума фотопроводимости в более длинноволновую область (меньших $\hbar\omega$), и наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны E_g . Значения ширины запрещенной зоны, определенные по полуспаду длинноволнового края собственной фотопроводимости при температуре жидкого азота в зависимости от содержания фосфора, приведены в табл. 1 и на рис. 1, б. Здесь же для сравнения точками даны экспериментальные результаты, полученные в работе [7]. Прямая линия — теоретическая зависимость E_g от состава твердого раствора, полученная по полуэмпирической формуле [8]:

$$E_g = E_{g, \text{InAs}}(1-x-y) + E_{g, \text{InP}}x + E_{g, \text{InSb}}y + (1-x-y)yC_{\text{InAsSb}} + xyC_{\text{InPSb}} + x(1-y-x)C_{\text{InPAs}},$$

где $C_{\text{InAsSb}} = -0.610$, $C_{\text{InPAs}} = -0.101$, $C_{\text{InPSb}} = -1.200$. Наблюдается удовлетворительное согласие приведенных экспериментальных и расчетных данных.

Твердые растворы состава $\text{InAs}_{0.82}\text{Sb}_{0.12}\text{P}_{0.26}$ с максимальным содержанием фосфора были легированы примесями Te и Sn . Примесь теллура вводилась из трехпроцентного сплава $\text{In}+\text{Te}$, а примесь олова вводилась в элементарном виде. Зависимость концентрации носителей тока от уровня легирования Te и Sn представлена на рис. 2 (соответственно кривые 1 и 2). Видно, что теллур хорошо растворяется в твердом растворе и позволяет получить материал с концентрацией от $n=10^{16}$ до $n > 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При легировании оловом вначале идет уменьшение концентрации электронов, а при содержании Sn в расплаве более 0.01 мол % концентрация электронов так же, как при легировании Te , быстро увеличивается и имеется возможность получать образцы с концентрацией $n > > 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 2

№ образца	Примесь	Концентрация, мол%	$T = 77 \text{ K}$		$N_D \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$	$N_A \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$	$K = \frac{N_A}{N_D}$	$C_{\text{TB}} \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$	$C_{\text{Ж}} \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$	$C = \frac{C_{\text{TB}}}{C_{\text{Ж}}}$
			$n \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$	$u, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$						
1	—	—	0.2	8200	0.8	0.5	0.6	—	—	—
2	Te	$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.6	8100	1.2	0.5	0.5	0.6	9.96	0.6
3	Te	$5 \cdot 10^{-4}$	1.5	6000	2	0.5	0.25	1.2	1.9	0.63
4	Te	$4.6 \cdot 10^{-3}$	25	3600	25	0.5	0.02	24	26	0.92
5	Te	$9.2 \cdot 10^{-3}$	60	3000	60	0.5	0.01	64	66	0.96
6	—	—	0.18	13500	0.45	0.14	0.3	—	—	—
7	Sn	$1.8 \cdot 10^{-2}$	0.12	6150	0.8	0.65	0.8	0.86	63	0.013
8	Sn	$3.2 \cdot 10^{-2}$	0.31	6850	1.1	0.85	0.8	1.4	110	0.012
9	Sn	$2.5 \cdot 10^{-1}$	3.3	4780	4.6	1.4	0.3	5.3	880	0.006
10	Sn	$6.2 \cdot 10^{-1}$	12	3300	15	4	0.25	19	2100	0.01

На образцах, характеристики которых представлены в табл. 2, были исследованы коэффициент Холла R , электропроводность σ и подвижность $\mu=R\sigma$ в интервале температур 77—300 К. Температурная зависимость коэффициента Холла для двух серий образцов, легированных Те и Sn, представлена на рис. 3, а и б. В исходных нелегированных образцах 1 и 6 (табл. 2) на температур-

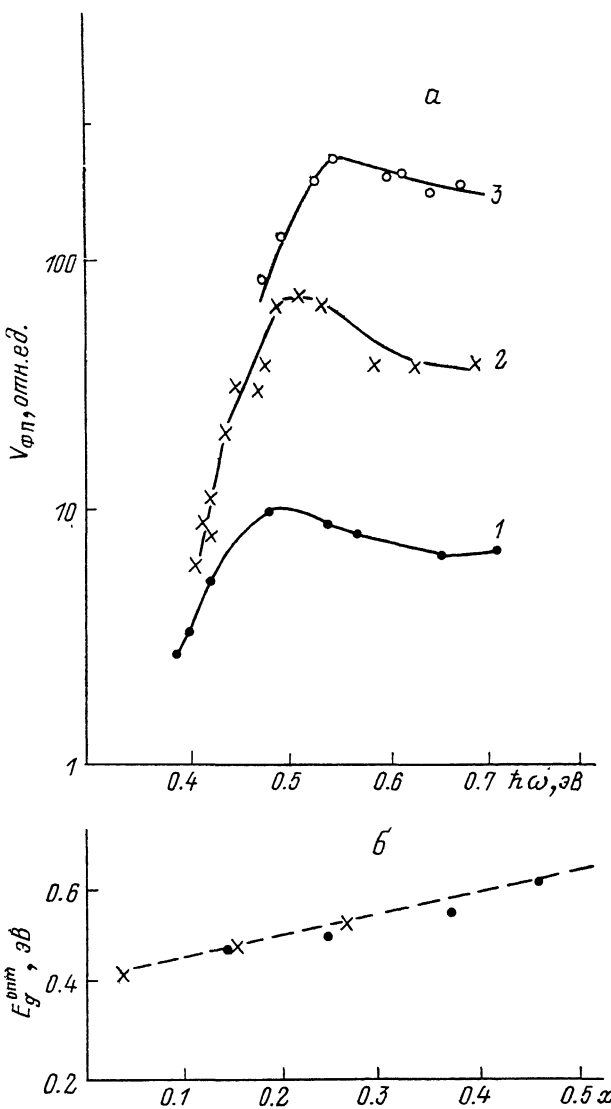


Рис. 1.

а — зависимость фотопроводимости твердых растворов $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$ от энергии падающих квантов при $T=77$ К, номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1; б — зависимость ширины запрещенной зоны E_g твердого раствора $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_y\text{P}_x$ от состава (x) при $T=77$ К. Крестики — наши экспериментальные данные; точки — данные работы [7]; сплошная линия — расчетная зависимость [8].

ной зависимости $R(1/T)$ проявляются два наклона с энергиями активации $E_{D_1} \approx 0.002$ эВ при $T < 120$ К и $E_{D_2} \approx 0.03$ эВ в интервале температур 120—200 К (при более высоких температурах начинается влияние подложки). Мелкие примесные уровни могут быть связаны с неконтролируемыми примесями, входящими в состав исходных компонентов, из которых изготовлен твердый раствор. Более глубокие уровни с энергией активации $E_{D_2} \approx 0.03$ эВ, по-видимому, связаны с каким-либо структурным дефектом в данном твердом растворе. В образцах, легированных Те и Sn, в зависимости $R(1/T)$ наблюдается только один наклон с энергией активации $E_{D_1} \approx 0.002$ эВ, который при концентрации электро-

нов $n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ исчезает из-за примесных уровней с зоной проводимости. Наклон с энергией активации $E_D \approx 0.03 \text{ эВ}$ в образцах, легированных Te и Sn, не наблюдается. Возможно, эти примеси способствуют залечиванию этого структурного дефекта.

Подвижность электронов в зависимости от температуры представлена на рис. 4. В исходных нелегированных образцах при $T > 150 \text{ К}$ подвижность па-

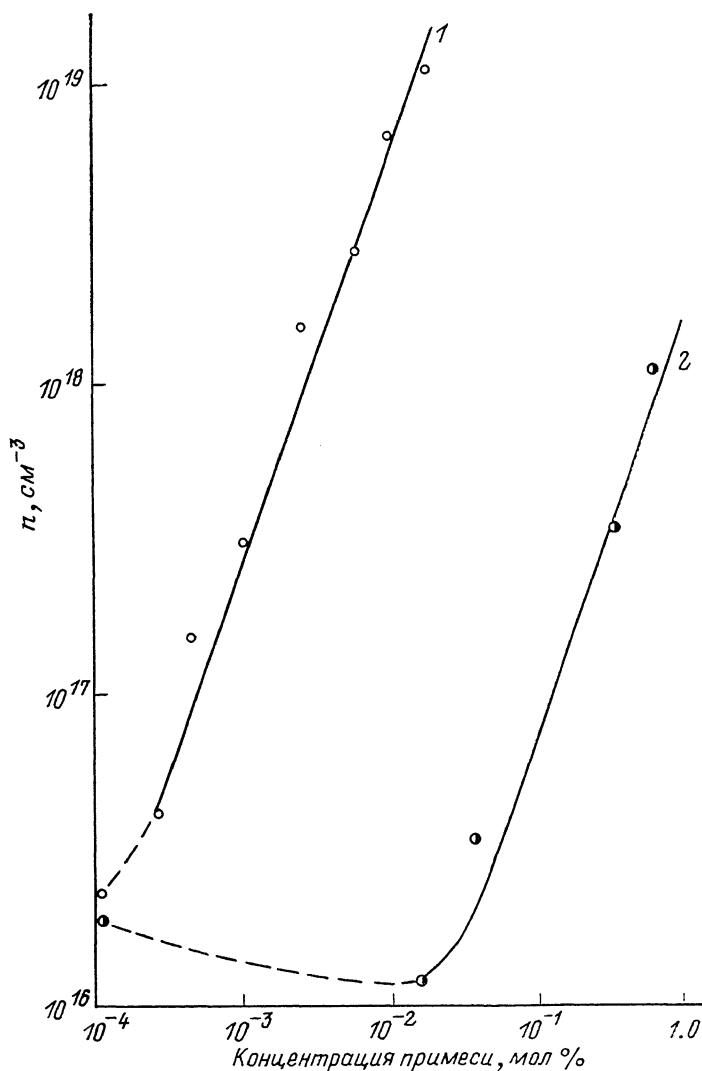


Рис. 2. Зависимость концентрации электронов n от мольной дозы введенной примеси теллура (1) и олова (2).

дает с ростом температуры ($u \sim T^{-3/2}$), что характерно для рассеяния на колебаниях решетки (при $T > 200 \text{ К}$ величина $R\sigma$ резко уменьшается, так как начинается влияние подложки). Полагая, что при $T=77 \text{ К}$ рассеяние электронов обусловлено только ионами примеси и колебаниями решетки ($\frac{1}{u_a} = \frac{1}{u_I} + \frac{1}{u_P}$) и вычитая $u_P^{77} = 40000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, можно выделить u_I^{77} и рассчитать концентрацию ионов примеси N_I^{77} по формуле Брукса—Херринга:

$$u_I^{77} = 3.15 \cdot 10^{18} \left(\frac{m}{m^*} \right)^{1/2} \frac{xT^{3/2}}{N_I^{77} \left[\ln(1+b) - \frac{b}{b+1} \right]}, \quad (1)$$

$$b = 1.3 \cdot 10^{14} \frac{T^2 m^*}{n m},$$

полагая $m^* = 0.03m$ и $\kappa = 14$, аналогично n -InAs. Концентрации акцепторов N_A и доноров N_D находятся соответственно из выражений $N_A = \frac{N_{T7}^{77} - n_{T7}}{2}$ и $N_D = N_A + n_{\text{ист}}$ ($n_{\text{ист}}$ — концентрация носителей тока при истощении мелких примесных уровней). Из табл. 2 видно, что исходный материал (образцы 1 и 6) содержит мелкие неконтролируемые доноры и акцепторы, степень компенсации их $K = \frac{N_A}{N_D} \approx 0.5$. Концентрация примесей N_{D_2} с энергией активации $E_{D_2} \approx 0.03$ эВ, определенная из температурной зависимости коэффициента Холла, равнялась $(5-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

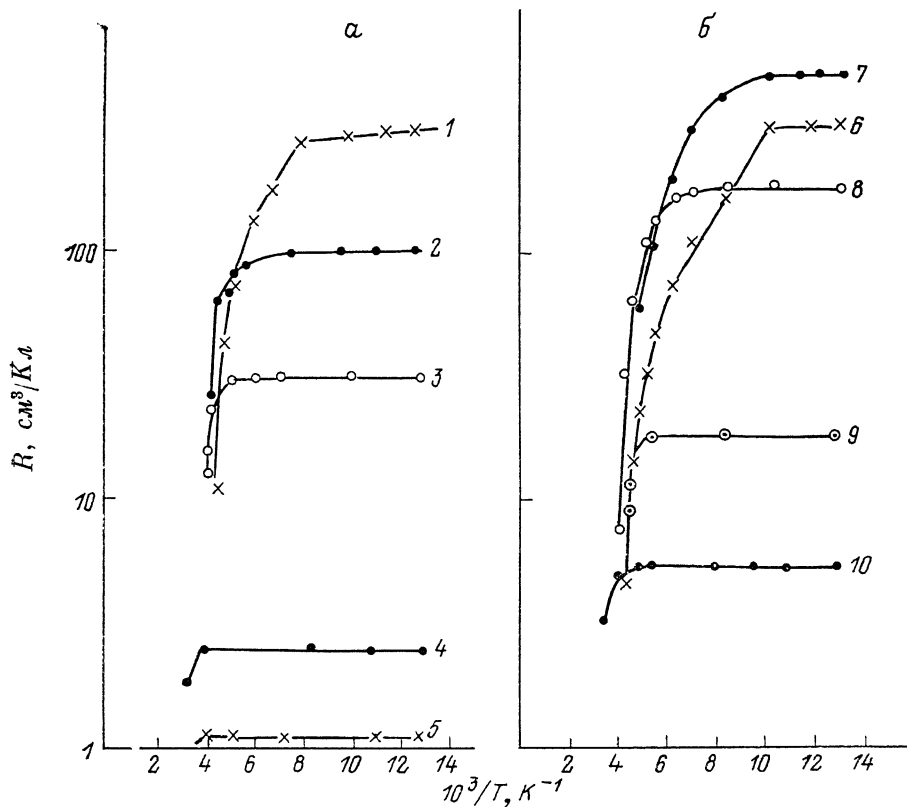


Рис. 3. Зависимость коэффициента Холла от обратной температуры для образцов, легированных Te (а) и Sn (б).

Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

При легировании Te подвижность постепенно уменьшалась по мере роста концентрации электронов (табл. 2). Считая, что увеличение концентрации электронов происходит только за счет роста концентрации мелких доноров, а концентрация акцепторов остается неизменной, получаем $N_D^{\text{Te}} = n - n_0$ (где n_0 — концентрация электронов в исходном материале). Полная концентрация доноров $N_D = N_D^{\text{Te}} + N_D^0$ (N_D^0 — концентрация мелких доноров в исходном материале). Степень компенсации $K = \frac{N_A}{N_D}$ непрерывно уменьшается.

При легировании оловом до 0.01 мол % подвижность резко падает и при этом уменьшается концентрация электронов (табл. 2), что указывает на увеличение степени компенсации, т. е. проявление амфотерных свойств олова (изменение концентрации и доноров и акцепторов). В этом случае концентрации N_D и N_A

определялись по формуле (1) для $n < 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а для $n > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ использовалась формула для вырожденного электронного газа:

$$u_I = 0.2 \kappa^2 \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \frac{n}{N_I \left[\ln(1+b) - \frac{b}{b+1} \right]}, \quad (2)$$

$$b = 5.1 \cdot 10^{-8} \times \frac{m}{m^*} n^{1/3}.$$

При этом аналогично n -InAs учитывалось возрастание эффективной массы электронов за счет непараболичности зоны проводимости [9]. Как видно из табл. 2,

при легировании Sn только свыше 0.01 мол% начинается преимущественный рост доноров и степень компенсации уменьшается.

Зная, насколько увеличивается число доноров и акцепторов в легированных образцах, можно определить концентрацию атомов Te и Sn в твердой фазе вещества. Для теллура $C_{\text{TB}}^{\text{Te}} \equiv N_D^{\text{Te}} = n - n_0$, для олова $C_{\text{TB}}^{\text{Sn}} = N_D - N_D^0 + N_A - N_A^0$ (N_D^0 и N_A^0 — концентрации доноров и акцепторов в исходном материале). Концен-

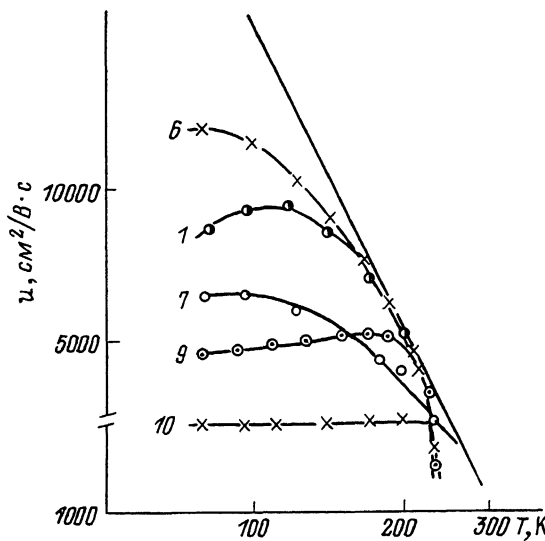


Рис. 4. Зависимость подвижности от температуры.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

трация атомов примеси в жидкой фазе определялась из простого соотношения $C_x = N/V$, где N — число атомов примеси в навеске, V — объем всех компонентов навески. Отсюда можно определить коэффициент сегрегации $C = C_{\text{TB}}/C_x$ для Te и Sn в твердом растворе InAsSbP. Для теллура он составляет 0.6—0.96, для олова ≈ 0.01 .

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что в твердых растворах $\text{InAs}_{1-x-y}\text{Sb}_y\text{P}_x$ в интервале составов $0.03 \leq x \leq 0.26$ ширина запрещенной зоны E_g изменяется от 0.41 до 0.52 эВ при $T = 77 \text{ К}$.

2. В нелегированных слоях обнаружены донорные уровни с энергиями активации $E_{D_1} \approx 0.002 \text{ эВ}$ и $E_{D_2} \approx 0.03 \text{ эВ}$.

3. Легирование Te и Sn позволяет получать материал в широком интервале концентраций от 10^{16} до 10^{19} см^{-3} .

4. Определены коэффициенты сегрегации теллура и олова: $C_{\text{Te}} = 0.6—0.96$, $C_{\text{Sn}} \approx 0.01$.

Список литературы

- [1] Баранов А. Н., Дахно А. Н., Джуртанов Б. Е., Лагунова Т. С., Сиповская М. А., Яковлев Ю. П. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 1. С. 98—103.
- [2] Воронина Т. И., Лагунова Т. С., Михайлова М. П., Сиповская М. А., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 2. С. 276—282.
- [3] Баранов А. Н., Джуртанов Б. Е., Литвак А. М., Чарыков Н. А., Чернявский А. Г., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П. // ЖНХ. 1990. Т. 35. В. 12. С. 3008—3012.
- [4] Долгинов Л. М., Корчагин Ю. Н., Мильвидский М. Г. и др. // Зарубежн. техника. Сер. Матер. 1979. В. 8 (133). С. 47—53.
- [5] Kabayashi N., Horikoshi J. // J. Appl. Phys. 1981. V. 20. N 12. P. 2301—2305.

- [6] Есина Н. П., Зотова Н. В., Матвеев Б. А., Неуймина Л. Д., Стусь Н. М., Талалакин Г. Н. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 11. С. 2031—2035.
- [7] Fukui T., Horikoshi J. // J. Appl. Phys. 1981. V. 20. P. 587—591.
- [8] Gertner E. P., Cheung D. T., Andrews A. H., Longo J. T. // J. Electron. Mater. 1977. V. 6. N 2. P. 163—173.
- [9] Скрипкин В. А. // Автореф. канд. дис. Л., 1973.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Получена 12.05.1991
Принята к печати 17.05.1991

