

ИЗОВАЛЕНТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ФОСФИДА ИНДИЯ ГАЛЛИЕМ И МЫШЬЯКОМ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИИ

Н. Б. Пышная,¹ С. И. Радауцан,¹ В. В. Чалдышев,
В. А. Чумак,¹ Ю. В. Шмарцев

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

(Получена 9.04.1992. Принята к печати 17.04.1992)

Исследовано влияние изовалентного легирования галлием и мышьяком на электрофизические и люминесцентные свойства фосфида индия, выращенного методом жидкофазной эпитаксии. Проведено сравнение влияния изовалентных примесей III и V групп таблицы Менделеева на свойства InP и GaAs. Показано, что изменения концентраций мелких примесей и глубоких центров в этих соединениях A^{III}B^V носят сходный характер.

Изовалентное легирование является перспективным способом изменения структуры энергетических уровней полупроводников путем воздействия на ансамбль их собственных дефектов. Для бинарных и более сложных полупроводниковых соединений вследствие свойственного им богатого набора равновесных (и поэтому не устранимых традиционными методами) электрически активных центров возможности изовалентного легирования имеют особое значение. Изовалентное легирование в процессе жидкофазной эпитаксии весьма детально исследовалось ранее на примере арсенида галлия. Были выявлены возможности резкого снижения концентрации остаточных примесей I и глубоких центров, характерных для этого материала (см., например, [1–4]).

В данной работе исследовано влияние изовалентного легирования галлием и мышьяком на электрофизические и люминесцентные свойства фосфида индия, выращенного методом жидкофазной эпитаксии. Проведено сравнение влияния изовалентных примесей III и V групп таблицы Менделеева на свойства InP и GaAs.

Исследованные слои InP:Ga и InP:As выращивались на подложках полупроводящего InP:Fe ориентации (100) из растворов-расплавов In—InP—Ga и In—InP—As в атмосфере водорода при температурах 660—675 °C и скоростях охлаждения 0.8—1.0 град/мин. Толщина слоев варьировалась в пределах 5—12 мкм. Все образцы обладали проводимостью *n*-типа. Температурные зависимости коэффициента Холла и удельного сопротивления измерялись в интервале 77—400 К. Исследования фотолюминесценции (ФЛ) проводились при 4.2 К по стандартной методике. Содержание Ga и As в слоях определялось по сдвигу спектров низкотемпературной ФЛ с использованием известных зависимостей ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов In_{1-x}Ga_xP [$E_g(x) = -1.35 + 0.64x + 0.79x^2$] и InP_{1-x}As_x [$E_g(x) = 1.35 - 1.09x + 0.1x^2$] [5]. Зависимости содержания изовалентных примесей в слоях от их концентрации в жидкой фазе приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что эффективный коэффициент распределения мышьяка составляет 5—7, а галлия — ~30.

¹ Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, 277028, Кишинев, Молдова.

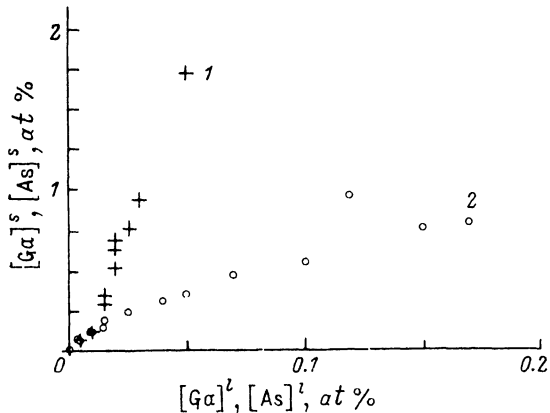


Рис. 1. Зависимости содержания изовалентных примесей Ga (1) и As (2) в эпитаксиальных слоях от их концентрации в жидкой фазе.

На рис. 2 представлены зависимости холловской концентрации электронов при 300 (рис. 2, а) и 77 К (рис. 2, б), а на рис. 3 — их подвижности при 77 К от концентрации изовалентных примесей в растворе-расплаве. Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, можно заключить, что слои, легированные мышьяком, характеризуются несколько мень-

шими концентрациями свободных электронов и несколько большими подвижностями по сравнению с пленками, легированными галлием, а также специально не легированным контрольным образцом, выращенным в тех же условиях. Подобное отличие электрофизических свойств наблюдалось ранее при исследовании арсенида галлия, легированного в процессе жидкофазной эпитаксии изовалентными примесями индием и сурьмой [6], т. е. как в случае InP, так и в случае GaAs легирование изовалентной примесью V группы приводит, как правило, к снижению концентрации электронов и увеличению подвижности, а легирование примесью III группы приводит, как правило, к некоторому увеличению концентрации электронов и уменьшению подвижности.

На рис. 4, 5 представлены типичные температурные зависимости холловской концентрации и подвижности электронов для эпитаксиальных пленок InP, легированных галлием и мышьяком и нелегированных, а также для нелегированного InP, выращенного методом Чохральского. При анализе температурных зависимостей подвижности были учтены следующие механизмы рассеяния [7, 8]: на акустических фоновых, полярное оптическое, на нейтральных центрах, на ионизованных примесях. Использовались параметры фосфида индия из [7, 8]. Результирующая подвижность рассчитывалась по правилу Матиссена $1/\mu = \Sigma 1/\mu_i$ (i — механизм рассеяния). Кроме того, предполагалось, что Холл-фактор равен единице, а концентрация свободных носителей постоянна в рассматриваемом

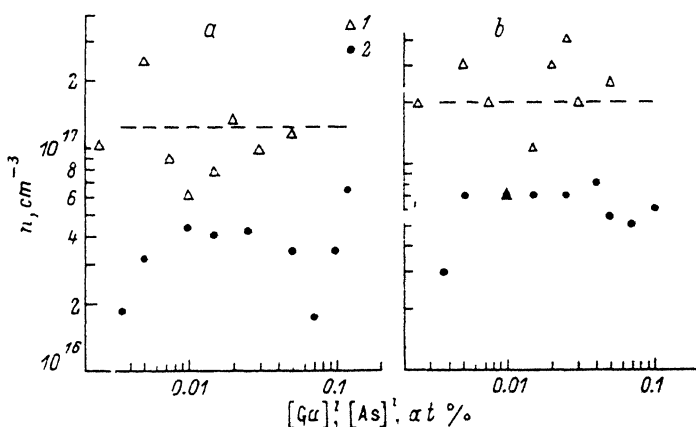
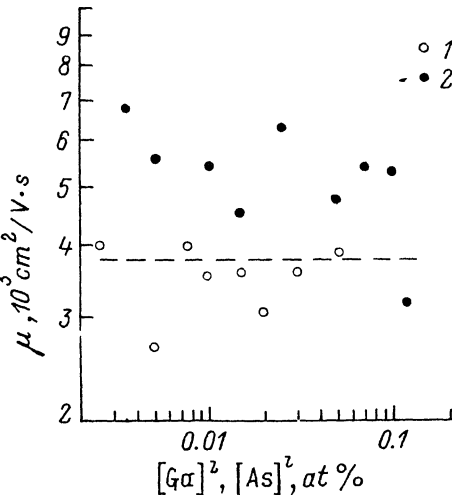


Рис. 2. Зависимости холловской концентрации электронов при 77 (а) и 300 К (б) от концентрации изовалентных примесей галлия (1) и мышьяка (2) в растворе-расплаве. Штриховые линии соответствуют нелегированному InP, выращенному в тех же условиях.

Рис. 3. Зависимости холловской подвижности при 77 К от концентрации изовалентных примесей галлия (1) и мышьяка (2) в растворе-расплаве. Штриховая линия соответствует нелегированному InP, выращенному в тех же условиях.



диапазоне температур (рис. 4). Подгоночными параметрами служили концентрации ионизированных и нейтральных центров. Оказалось, что расчеты позволяют хорошо описать температурную зависимость подвижности электронов в InP с $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, выращенном методом Чохральского. Однако в пленках InP, выращенных методом жидкофазной эпитаксии, удовлетворительного согласия расчета с экспериментальными температурными зависимостями подвижности при разумных значениях подгоночных параметров достичь не удалось. Отсутствие возможности удовлетворительной подгонки не может быть объяснено вырождением электронного газа (на рис. 4 штриховая кривая показывает примерную границу области вырождения для n -InP). Для объяснения относительно слабо выраженной температурной зависимости подвижности электронов в пленках InP, по-видимому, требуется привлечение дополнительного механизма рассеяния, слабо зависящего от температуры, причем роль этого механизма в случае легирования галлием увеличивается, а в случае легирования мышьяком уменьшается по сравнению с нелегированными пленками InP, выращенными методом жидкофазной эпитаксии.

Таким образом, анализ температурных зависимостей концентрации и подвижности электронов не позволяет в исследованных образцах с достаточной степенью достоверности разделить концентрации доноров и ком-

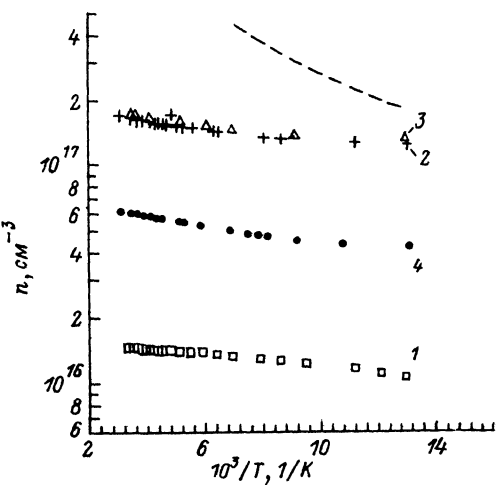


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации электронов в InP, выращенном методом Чохральского (1), и в эпитаксиальных пленках InP, нелегированном (2) и легированном галлием (3) и мышьяком (4). Штриховая кривая — область вырождения.

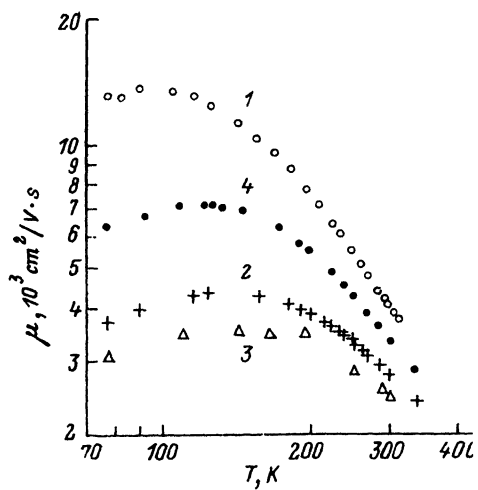
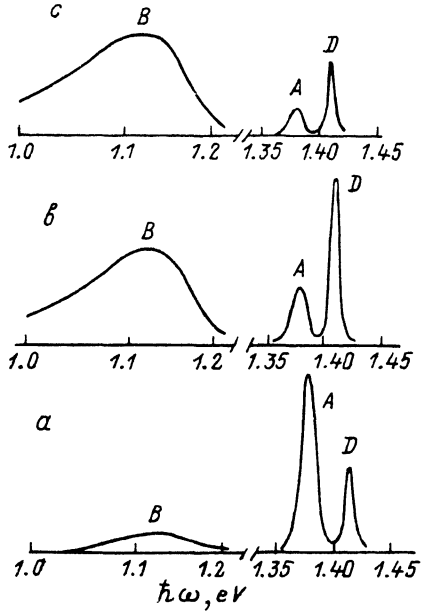


Рис. 5. Температурные зависимости подвижности электронов в InP, выращенном методом Чохральского (1), и в эпитаксиальных пленках InP, нелегированном (2) и легированном галлием (3) и мышьяком (4).

Рис. 6. Спектры фотолюминесценции при 4.2 К эпитаксиальных слоев InP, легированных галлием (а), мышьяком (b) и нелегированных (с).



пенсирующих акцепторов, однако можно заключить, что легирование галлием приводит к увеличению, а легирование мышьяком — к уменьшению концентрации мелких доноров.

На рис. 6 представлены типичные спектры ФЛ при 4.2 К слоев InP, выращенных методом жидкофазной эпитаксии и легированных галлием, мышьяком, а также нелегированного контрольного образца. Видно, что спектры содержат три основные компоненты (D, A, B): D — переходы донор—валентная зона, A — излучательная рекомбинация на мелких акцепторных уровнях (включая в себя донорно-акцепторные переходы), B — излучательная рекомбинация на глубоких акцепторных уровнях. Новых линий, которые можно было бы связать с изоэлектронными центрами Ga или As, нами не обнаружено.

Изоэлектронное легирование приводит, однако, к изменению интенсивностей, характерных для InP линий ФЛ (A, B, D). На рис. 7 представлены зависимости отношения интенсивностей линий A и D, характеризующие степень компенсации мелких примесей, от концентрации галлия и мышьяка в твердой фазе. Видно, что легирование галлием приводит к увеличению этого отношения, т. е. к увеличению степени компенсации. При легировании мышьяком изменения отношения интенсивностей невелики: по мере роста концентрации мышьяка I_A/I_D сначала незначительно возрастает, а затем несколько уменьшается.

На рис. 8 представлены зависимости концентрации глубоких уровней, наблюдаемых в спектрах ФЛ, от концентрации галлия и мышьяка в твердой фазе. Соответствующие значения получены из отношения интенсивностей линий B и D с учетом изменения концентрации доноров. Видно, что при легировании галлием концентрация глубоких уровней уменьшается более чем на порядок. При легировании мышьяком эффект в целом существенно слабее: концентрация глубоких уровней снижается в ~ 3 раза начиная с некоторого значения $[As]^f$.

Следует отметить, что спектры ФЛ исследованных в данной работе эпитаксиальных слоев InP качественно подобны исследованным ранее спектрам ФЛ слоев GaAs, выращенных методом жидкофазной эпитаксии и легированных изоэлектронными примесями In и Sb [2, 9]. Это обстоятельство позволяет провести качественное сравнение влияния изоэлектронного легирования примесями III и V групп таблицы Менделеева на мелкие компенсирующие акцепторы и глубокие уровни в InP и GaAs.

Сравнение показывает, что как в GaAs, так и в InP изоэлектронное легирование приводит к уменьшению концентрации глубоких уровней, причем влияние изоэлектронных примесей III группы сильнее, а влияние примесей V группы начинается с некоторой достаточно большой их концентрации [2]. Качественно подобным оказывается и влияние изоэлектронных примесей V группы (As в InP и Sb в GaAs) на степень компенсации мелких примесей, хотя в арсениде галлия немонотонная зависимость отношения I_A/I_D от концентрации изоэлектронной примеси выражена значительно сильнее [9]. Влияние изоэлектронных примесей III группы (Ga в InP и In в GaAs) оказалось, однако, различным: в InP: Ga степень компенсации мелких примесей увеличивается, а в GaAs: In — уменьшается по

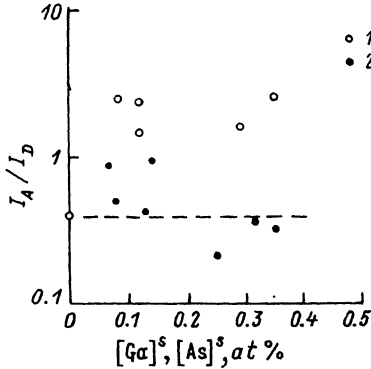


Рис. 7. Зависимость отношения интенсивностей линий A и D в спектрах ФЛ при 4.2 К от содержания галлия (1) и мышьяка (2) в эпитаксиальных слоях InP.

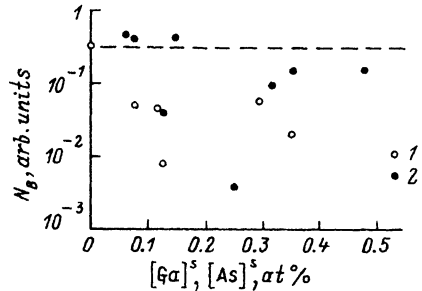


Рис. 8. Зависимость концентрации глубоких центров, ответственных за полосу ФЛ B , от содержания галлия (1) и мышьяка (2) в эпитаксиальных слоях.

сравнению с соответствующим нелегированным материалом. Указанное различие может быть связано, во-первых, с различиями химической природы основных фоновых примесей в InP и GaAs и, во-вторых, с тем обстоятельством, что добавление Ga в раствор-расплав In—P и In в раствор-расплав Ga—As по-разному влияет на активности основных компонентов III и V групп и, следовательно, на захват примесей в различные подрешетки кристалла.

В целом можно заключить, что изовалентные примеси III и V групп оказывают сходное воздействие на электрофизические свойства и концентрацию мелких и глубоких уровней в InP и GaAs, выращенных методом жидкофазной эпитаксии. Это сходство, по-видимому, указывает на общность физических процессов, происходящих при изовалентном легировании соединений $A^{III}B^V$. К важнейшим из таких процессов следует отнести: 1) влияние изовалентных примесей на активность компонентов в жидкой фазе и на захват дефектов и примесей в кристалл в процессе роста; 2) взаимодействие изовалентных примесей с электрически активными дефектами и примесями в твердой фазе за счет сильных локальных деформаций решетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Н. В. Ганина, В. Б. Уфимцев, В. И. Фистуль. Письма ЖТФ, 8, 620 (1982).
- [2] Ю. Ф. Бирюлин, Н. В. Ганина, М. Г. Мильвидский, В. В. Чалдышев, Ю. В. Шмарцев. ФТП, 17, 108 (1983).
- [3] V. A. Kalukhov, S. I. Chikichev. Phys. St. Sol. (a), 88, 59 (1985).
- [4] Ю. Ф. Бирюлин, В. В. Воробьева, В. Г. Голубев, Л. В. Голубев, В. И. Иванов-Омский, С. В. Новиков, А. В. Осутин, И. Г. Савельев, В. В. Чалдышев, Ю. В. Шмарцев, О. В. Ярошевич. ФТП, 21, 2201 (1987).
- [5] X. Кейси, М. Паниш. Лазеры на гетероструктурах, т. 2, 364. М. (1981).
- [6] Е. В. Соловьева, М. Г. Мильвидский, Н. В. Ганина. ФТП, 16, 1810 (1982).
- [7] Б. М. Коканюк, Г. Л. Лягу, И. П. Молодян, Е. В. Руссу. В кн.: Фосфид индия в полупроводниковой электронике, 200. Кишинев (1988).
- [8] D. A. Anderson, N. Aspley. Semicond. Sci. Techn., 1, 187 (1986).
- [9] Ю. Ф. Бирюлин, Н. В. Ганина, В. В. Чалдышев, Ю. В. Шмарцев. ФТП, 19, 1104 (1985).