

ВЛИЯНИЕ ИТТЕРБИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ n-GaP

Баранский П. И., Беляев А. Е., Городничий О. П.,
Макаренко В. Г.

Использование редкоземельных элементов (РЗЭ) при выращивании эпитаксиальных слоев (ЭС) GaP позволило получить пленки с разностной концентрацией примесей $(N_D - N_A) \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью электронов при 77 К больше $10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [1]. В качестве РЗЭ был использован иттербий (Yb), введенный в раствор-расплав в количестве $\sim 10^{-1}$ ат% перед началом процесса эпитаксии. ЭС осаждались на подложки из полужизолирующего GaP:Fe с удельным сопротивлением более $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Сравнительно низкие температуры процесса эпитаксии (начало — 920 °С, окончание — 850 °С) способствовали тому, что структура ЭС была достаточно совершенной, о чем свидетельствует величина подвижности, почти вдвое превышающая подвижность электронов в обычных объемных образцах.

Получение таких кристаллов открывает широкие возможности для их

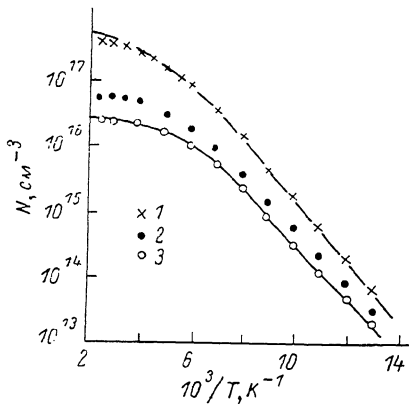


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации свободных носителей в эпитаксиальных слоях n-GaP.

Содержание Yb · 10², ат%: 1 — 0, 2 — 1.6, 3 — 6.4. Сплошные линии — расчет.

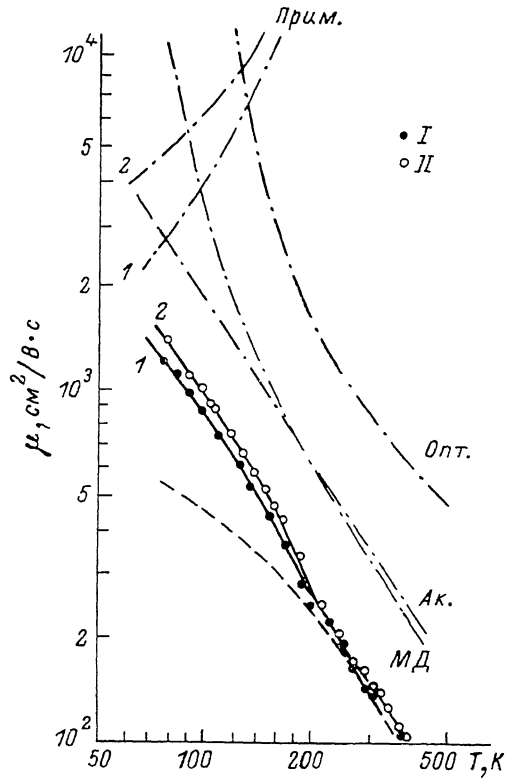


Рис. 2. Температурные зависимости подвижности электронов в эпитаксиальных слоях n-GaP.

Содержание Yb · 10², ат%: I — 0, II — 6.4. Сплошные линии — расчет. ($\Delta T \approx 2N_A$) · 10⁻¹⁶, см⁻³: 1 — 3.8, 2 — 1.8. Штрихпунктирные линии — расчет для каждого из рассматриваемых механизмов рассеяния.

практического использования в различных областях твердотельной электроники. В то же время даже результаты исследований объемных кристаллов, в которые Yb вводился с помощью имплантации, до сих пор не позволяют сделать однозначного вывода о том, за счет чего происходит уменьшение разностной концентрации примесей: из-за появления дополнительных акцепторных состояний [2] или же благодаря уменьшению количества электрически активных доноров [3]. Последнее в случае ЭС может происходить при геттерировании примесей на атомах РЗЭ еще в растворе-расплаве (в котором атомы РЗЭ могут

образовывать химически стойкие соединения с донорными примесями, выводя их из области кристаллизации в виде шлаков, таким образом уменьшая их концентрацию в ЭС).

В работе представлены результаты исследований электрофизических свойств ЭС n -GaP, выращенных из раствора-расплава с различным содержанием Yb (от 0 до 0.1 ат%). На рис. 1 приведены температурные зависимости концентрации свободных носителей $n_e = (ecR_X)^{-1}$ (R_X — измеряемый коэффициент Холла) в диапазоне $77 \leq T \leq 450$ К. Видно, что наличие в расплаве даже небольшого количества Yb ($\sim 1.6 \cdot 10^{-2}$ ат%) приводит к понижению ($N_D - N_A$) почти на порядок, а при содержании Yb приблизительно 0.1 ат% тип проводимости ЭС претерпевает инверсию ($n \rightarrow p$). Замечено, что до наступления инверсии типа проводимости энергия ионизации донорных примесей E_D , определяемая в области низких температур по наклону прямой $\ln(nT^{-3/2}) = f(T^{-1})$, уменьшается. Такое уменьшение E_D можно было бы связать с возрастанием концентрации акцепторов N_A в ЭС с Yb, о чем говорилось в [4]. Если это так, то существенное увеличение рассеивающих заряженных центров должно заметно уменьшить подвижность электронов при низких температурах. Поэтому на тех же образцах в том же диапазоне T были измерены зависимости $\mu(T) = R_X(T) \sigma(T)$, приведенные на рис. 2. Видно, что введение Yb в раствор-расплав не уменьшает величину подвижности электронов в ЭС (в области 77 К). Так как в низкотемпературном интервале концентрация заряженных рассеивающих центров в n -GaP практически определяется концентрацией компенсирующей примеси и равна $2N_A$, можно было, совмещая в этой области T расчетные и измеренные значения μ , независимым способом оценить величину N_A . В случае $N_{Yb} = 0$ для ЭС n -GaP получено $N_A = (1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$, а в случае $N_{Yb} = 6.4 \cdot 10^{-2}$ ат% — $N_A = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. Это позволяет сделать вывод о том, что введение в раствор-расплав атомов иттербия не приводит к увеличению акцепторных центров в ЭС n -GaP.

При таких обстоятельствах объяснить наблюдаемое на опыте уменьшение наклона прямой $\ln n_e = f(T^{-1})$ в области низких температур посредством учета доноров лишь одного типа оказалось невозможным. Отметим, что исследуемые ЭС донорами специально не легировались. Тем не менее в них, как показывает опыт, всегда существуют остаточные донорные примеси, концентрация которых может доходить до $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$. При используемой технологии это скорее всего S и Si, так что получаемое из эксперимента значение E_D может быть результатом совместного проявления процессов ионизации электронов одновременно с двух уровней. В этом случае уменьшение наклона прямой $\ln n_e = f(T^{-1})$ при введении Yb в раствор-расплав следует связать с уменьшением концентрации более глубокой примеси (в данном случае S). Был проведен расчет температурной зависимости концентрации свободных носителей для двух типов донорных и одного акцепторного уровней по формуле

$$\begin{aligned} n^3 + n^2 \left\{ N_A + N_c^* T^{3/2} \left[\frac{1}{g_1} \exp\left(-\frac{E_{D_1}}{kT}\right) + \frac{1}{g_2} \exp\left(-\frac{E_{D_2}}{kT}\right) \right] \right\} + \\ + nT^{3/2} \left\{ N_c^* N_A \left[\frac{1}{g_1} \exp\left(-\frac{E_{D_1}}{kT}\right) + \frac{1}{g_2} \exp\left(-\frac{E_{D_2}}{kT}\right) \right] - N_c^* \left[\frac{N_{D_1}}{g_1} \exp\left(-\frac{E_{D_1}}{kT}\right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{N_{D_2}}{g_2} \exp\left(-\frac{E_{D_2}}{kT}\right) \right] + \frac{N_c^{*2} T^{3/2}}{g_1 g_2} \exp\left(-\frac{E_{D_1}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{D_2}}{kT}\right) \right\} = \\ = \frac{N_c^{*2} T^3}{g_1 g_2} \exp\left(-\frac{E_{D_1}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{D_2}}{kT}\right) (N_{D_1} + N_{D_2} - N_A). \end{aligned}$$

Здесь приняты следующие обозначения: $N_c^* = 2.863 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ — приведенная плотность состояний в c -зоне с учетом спинового вырождения ($g=2$), многодолинности ($\nu=3$) и анизотропии эффективных масс ($m_*^* = 0.25 m_0$, $m_{\parallel}^* = 2.5 m_0$), g_1 и g_2 — факторы вырождения основного состояния доноров (для S $g_1=4$, для Si $g_2=3$), N_{D_1} , N_{D_2} , E_{D_1} , E_{D_2} — концентрация и энергия ионизации основного состояния доноров. Вклад возбужденных состояний не учитывался. Для нахождения n_e использовалось приближенное (с точностью 1%) вычисление корня полинома 3-й степени методом бисекции интервала.

Содержание Yb в раство- ре-расплаве: $> 10^2$, ат%	$N_A \cdot 10^{-16}$, см $^{-3}$	$N_{D_1} \cdot 10^{-16}$, см $^{-3}$	$E_{D_1} \cdot 10^3$, эВ	$N_{D_2} \cdot 10^{-16}$, см $^{-3}$	$E_{D_2} \cdot 10^3$, эВ
0	1.9 ± 0.1	47 ± 1	94 ± 2	2.0 ± 0.1	72 ± 2
6.4	0.9 ± 0.1	1.7 ± 0.1	94 ± 2	2.0 ± 0.1	72 ± 2

Как уже говорилось, значения N_A определялись из сравнения теоретических и экспериментальных данных по подвижности. Если учесть, что $(N_{D_1} + N_{D_2} - N_A)$ определяется в эксперименте по насыщению зависимости $n_e(T^{-1})$ в области высоких температур, то остаются три независимых свободных параметра — E_{D_1} , E_{D_2} и N_{D_1} (или N_{D_2}). Результаты расчета представлены на рис. 1 сплошными линиями (значения основных использованных параметров сведены в таблицу), которые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Характерно, что полученные из расчета энергии ионизации основного состояния доноров 1 и 2 совпадают с энергиями ионизации серы и кремния, определенными в [4-6], что является дополнительным подтверждением правильности сделанного нами выбора относительно типа донорных примесей. Проведенный анализ позволил сделать еще один вывод о том, что введение в раствор-расплав атомов Yb существенно уменьшает в ЭС *n*-GaP концентрацию атомов серы, мало изменяя концентрацию атомов кремния (см. таблицу).

Рассмотрим теперь более подробно зависимости $\mu(T)$. На рис. 2 штриховой линией изображена температурная зависимость подвижности, измеренная на объемном образце с той же разностной концентрацией ($N_D - N_A$), что и в ЭС *n*-GaP, полученных в условиях Yb=0. Видно, что если в области преобладания фоновых механизмов рассеяния значения подвижности в объемном образце и в ЭС совпадают, то в области низких температур подвижность в ЭС заметно выше (при 77 К примерно в 2 раза). Это свидетельствует о меньшем количестве неконтролируемых примесей, и прежде всего акцепторов, в ЭС. В работе [7] был проведен расчет $\mu(T)$ в *n*-GaP при учете как упругих (акустическое и кулоновское), так и неупругих (полярное оптическое и междолинное) механизмов рассеяния. Однако авторам [7] удовлетворительно согласовать теоретические и экспериментальные значения подвижности в области 77—100 К не удалось. Причиной этого могли быть два обстоятельства: 1) измеренные в [7] объемные кристаллы *n*-GaP содержали большое количество неконтролируемых примесей ($2N_A > 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$), что не позволило достаточно точно определить радиус экранирования ионов; 2) расчет междолинного и акустического механизмов рассеяния был выполнен без учета их анизотропии, так как необходимая в этом случае константа деформационного потенциала E_d была неизвестна. Ее значение было определено нами в более поздней работе [8]: $E_d = -15.8 \pm 4.4$ эВ.

В данной работе эти трудности были преодолены, и совпадение расчетных и экспериментальных значений μ при учете одних и тех же механизмов рассеяния во всем диапазоне температур оказалось вполне удовлетворительным для ЭС GaP, полученных из раствора-расплава как с Yb, так и без него. Это может служить аргументом в пользу того, что геттерирование примесей атомами иттербия происходит еще в растворе-расплаве. В противном случае появление примесных комплексов в ЭС неминуемо привело бы к заметным изменениям характера зависимости $\mu(T)$, что противоречит полученным нами результатам.

В заключение отметим, что использование более совершенных образцов *n*-GaP и учет анизотропии рассеяния на акустических фононах позволили уточнить параметры существующего в этих кристаллах междолинного рассеяния. Оказалось, что совместить экспериментальные и расчетные значения μ при $T \geq 300$ К можно только для междолинного фонона с $T_\phi = 150$ К. При этом константа связи электронов с этим междолинным фононом равна $D = 0.3 \cdot 10^9$ эВ/см.

- [1] Касаткин В. А., Макаренко В. Г., Сидоров В. Г., Целищев Н. С., Шлихтов С. Н. Получение GaP без электрически активного кислорода. — Электрон. техн., сер. 6, Материалы, 1983, в. 5 (178), с. 29—31.
- [2] Ennen H., Schneider J. — Proc. 13 Int. Conf. Def. Semicond. California, 1984, p. 115—127.
- [3] Касаткин В. А., Кесаманлы Ф. П., Мастеров В. Ф., Романов В. В., Саморуков Б. Е. Влияние примесей лантаноидов на свойства GaP. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1980, т. 16, в. 11, с. 1901—1905.
- [4] Podor B., Pfeifer J., Csontos L., Nador N., Deak F. — Phys. St. Sol. (a), 1983, v. 76, N 2, p. 695—704.
- [5] Siegel W., Kühnel G. — Phys. St. Sol. (a), 1984, v. 84, N 1, p. 251—262.
- [6] Hara T., Akasaki I. — J. Appl. Phys., 1968, v. 39, N 2, p. 285—290.
- [7] Баранский П. И., Беляев А. Е., Городничий О. П., Сытвина Н. Г., Томчук П. М. О механизмах рассеяния в фосфиде галлия. — ФТП, 1979, т. 13, в. 3, с. 488—493.
- [8] Беляев А. Е., Городничий О. П., Пидлисный Е. В. Величина отношения констант деформационного потенциала в кристаллах *n*-GaP. — ДАН УССР, сер. А, 1981, № 7, с. 54—57.

Институт полупроводников
АН УССР
Киев

Получено 27.04.1987
Принято к печати 2.06.1987

ФТП, том 22, вып. 1, 1988

**ПРИРОДА ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ,
ОБРАЗУЕМЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ
(ЖЕЛЕЗОМ И ЕВРОПИЕМ)
В АМОРФНОМ ГИДРИРОВАННОМ КРЕМНИИ**

Регель А. Р., Серегин П. П., Мездрогина М. М., Насредин Ф. С.,
Аблова М. С., Абдуманов У. Ж.

Проблема легирования аморфного гидрированного кремния *a*-Si(H) давно привлекает внимание исследователей [1]. Основным методом, приводящим к эффективному изменению электрических свойств *a*-Si(H), является легирование из газовой фазы [2]. В настоящей работе приводятся результаты по легированию *a*-Si(H) переходными металлами (железом, европием) методом распыления.

Образцы были получены высокочастотным совместным распылением монокристаллической кремниевой мишени и мишени из металлического железа (или европия) в газовой смеси гелия, аргона и силана [3]. Температура подложки была 250, 300 и 380 °С. Концентрация металла составляла 0.1 ат%, концентрация водорода — 15 ат%. Темновая проводимость σ_t и фотопроводимость σ_f определялись в планарной геометрии. Фотопроводимость измерялась при 295 К при освещении светом с интенсивностью $4 \cdot 10^{17}$ фот/см²·с и длиной волны 0.65 мкм. Положение края оптического поглощения определялось при 295 К. Мессбауэровские спектры примесных атомов ⁵⁷Fe и ¹⁵¹Eu измерялись при 295 и 80 К с источниками ⁵⁷Co в паллади и ¹⁵¹Sm₂O₃.

Параметры электропроводности *a*-Si(H)

Состав образцов	T_s , °С	E_g , эВ	$\sigma_m^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_m^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
<i>a</i> -Si(H)	380	0.58	280	$3.4 \cdot 10^{-8}$
<i>a</i> -Si(H)+Fe	380	0.80	320	$1.9 \cdot 10^{-11}$
<i>a</i> -Si(H)+Eu	380	0.20	0.56	$5.0 \cdot 10^{-3}$
<i>a</i> -Si(H)	300	0.71	1300	$6.3 \cdot 10^{-10}$
<i>a</i> -Si(H)+Fe	300	0.69	89	$9.5 \cdot 10^{-11}$
<i>a</i> -Si(H)+Eu	300	0.56	320	$5.0 \cdot 10^{-7}$
<i>a</i> -Si(H)	250	0.70	180	$1.5 \cdot 10^{-10}$
<i>a</i> -Si(H)+Fe	250	0.69	200	$1.9 \cdot 10^{-10}$
<i>a</i> -Si(H)+Eu	250	0.68	1300	$1.0 \cdot 10^{-9}$