

## ОБ АНОМАЛИЯХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ И ИХ ПРИРОДЕ

Виноградова Г. И., Гогаладзе Д. Т., Долгинов А. М.,  
Малькова Н. В., Мильвидский М. Г., Соловьева Е. В.

В эпитаксиальных слоях (ЭС)  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  обнаружены особенности электрофизических свойств: аномальная энергия активации собственной проводимости, сдвиг «красной границы» фотопроводимости в длинноволновую область, аномально высокое отношение подвижности электронов к подвижности дырок, особенности в рассеянии электронов. Полученные результаты анализируются с привлечением данных по фототермической ионизации, рамановской и электронной микроскопии и объясняются наличием в исследованных ЭС микронеоднородностей по составу, связанных с существованием на диаграммах фазовых равновесий областей несмешиваемости. Сделаны оценки масштаба флуктуаций.

Эффекты расслаивания, обусловленные наличием на диаграммах фазовых равновесий твердых растворов соединений  $A^{III}B^V$  областей несмешиваемости, приводят при выращивании эпитаксиальных слоев (ЭС) этих материалов к возникновению характерных неоднородностей, проявляющихся в периодической модуляции состава или кластерировании (см., например, [1, 2]). Неоднородности такого типа должны оказывать существенное влияние на электрофизические свойства ЭС.

В настоящей работе исследованы электрические и фотоэлектрические свойства ЭС  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , выращенных методом жидкофазовой эпитаксии на подложках полужизолирующего  $\text{InP}$ . Выращивание ЭС такого состава обеспечивало условия изопериодного сопряжения с подложкой. Изучали свойства как нелегированных, так и легированных донорными ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Si}$ ) и редкоземельной ( $\text{Gd}$ ) примесями ЭС. Слои имели электронный и дырочный типы проводимости и концентрации носителей заряда  $n=1 \cdot 10^{14} \div 5 \cdot 10^{16}$  и  $p=1 \cdot 10^{14} \div 5 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-3}$ .

Состав ЭС определяли рентгеноспектральным методом ( $x$ ) и по длине волны собственного излучения ( $\lambda_{\text{ФЛ}}$ ). В исследованных слоях содержание индия составляло  $x=0.53$ ,  $\lambda_{\text{ФЛ}}=1.63 \div 1.65$   $\mu\text{м}$ . Температурные зависимости концентрации носителей заряда и электропроводности измеряли в интервале  $4.2 \div 550$   $\text{K}$ , а спектральную фотопроводимость — в интервале длин волн  $0.8 \div 5$   $\mu\text{м}$  при  $77$  и  $300$   $\text{K}$ . Число исследованных слоев превышало 100.

Обнаружен ряд особенностей, не связанных с присутствием легирующих примесей.

### 1. Термическая ширина запрещенной зоны

Температурные зависимости концентрации носителей заряда  $n_i$  и проводимости в области собственной проводимости дают энергию активации, соответствующую ширине запрещенной зоны  $\Delta E=0.6$  эВ, что отвечает составу  $x=0.67$ . Отметим, что для состава  $x=0.53$   $\Delta E=0.75$  эВ. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость  $n_i(10^3/T)$  в области собственной проводимости для ЭС  $n$ - и  $p$ -типа проводимости. Все точки ложатся на одну прямую с энергией активации, соответствующей  $\Delta E=0.6$  эВ ( $x=0.67$ ). Для сравнения там же показана расчетная зависимость собственной концентрации электронов  $n_i(10^3/T)$  для состава  $x=0.53$ . Налицо несоответствие не только термической ширины запре-

щенной зоны среднему составу слоев, но и абсолютных значений концентрации собственных носителей. Последняя также соответствует меньшей ширине запрещенной зоны, т. е. большим значениям  $x$ .

## 2. Спектральная фотопроводимость

Типичные спектральные характеристики фотопроводимости приведены на рис. 2. Характерной особенностью этих кривых является то, что в длинноволновой области за краем собственного поглощения, соответствующего составу

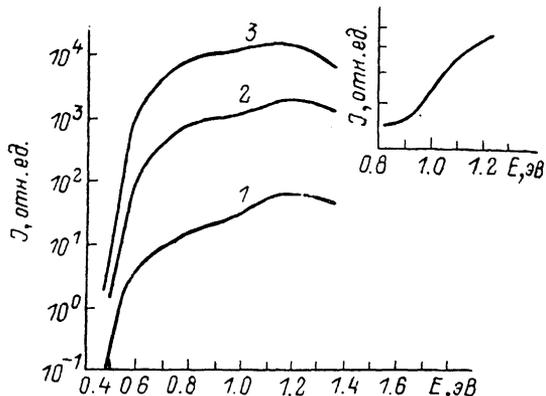
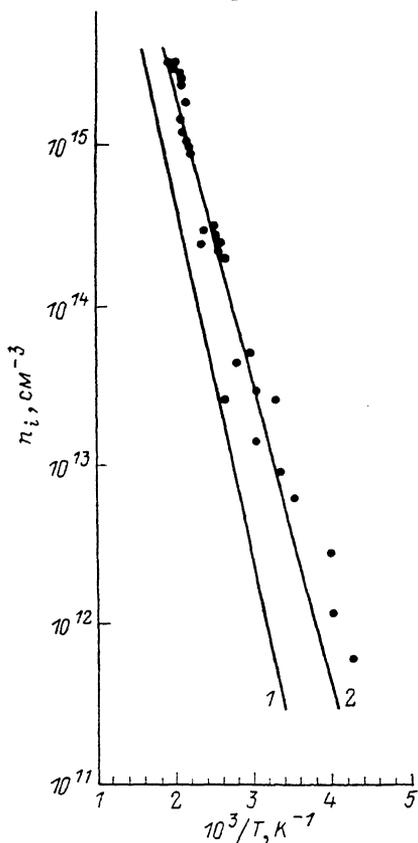


Рис. 2. Спектральная зависимость фотопроводимости в ЭС  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ .

Рис. 1. Температурная зависимость концентрации собственных носителей в ЭС  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Теория для  $x$ : 1 — 0.53, 2 — 0.67; точки — эксперимент.

$x=0.53$  и  $\Delta E=0.75$  эВ, во всех ЭС наблюдается fotocувствительность вплоть до энергий  $0.5\div 0.6$  эВ. Этот сдвиг значительно превышает возможное размытие края поглощения вследствие статистического распределения атомов компонентов твердого раствора по узлам кристаллической решетки [3].

Еще одна особенность в спектре наблюдается в области энергий фотонов, больших  $\Delta E=0.75$  эВ (см. вставку на рис. 2). После небольшого плато в интервале энергий  $0.9\div 1.05$  эВ видно возрастание fotocувствительности. Известные параметры зонной структуры  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  [4] не позволяют связывать fotocувствительность в области  $0.9\div 1.05$  эВ с межзонными переходами в этом твердом растворе.

## 3. Отношение подвижностей электронов и дырок

В ЭС  $p$ -типа наблюдается anomalно высокое для всех составов твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  отношение подвижности электронов к подвижности дырок  $b=\mu_n/\mu_p$ . Инверсия типа проводимости в них в связи с переходом к собственной проводимости наблюдается при температуре, когда  $p=n_i$  ( $p$  — концентрация

дырок в области примесного истощения,  $n_i$  — собственная концентрация). На рис. 3 (кривые 1—3) показано, как связана температура инверсии  $T_{инв}$  с соотношением подвижностей  $b$  для состава ЭС  $x=0.53$ . Видно, что экспериментальные точки ложатся в область значений  $b \gg 100$ , что противоречит данным о соотношении эффективных масс электронов и дырок в  $In_xGa_{1-x}As$ . Более разумные значения  $b < 100$ , как видно из рис. 3 (кривые 1', 2'), соответствуют составу проводящих слоев с  $x > x=0.53$ .

#### 4. Подвижность электронов

В [5] было показано, что, для того чтобы описать концентрационную зависимость подвижности электронов  $\mu(n)$  при 77 К в  $In_{0.53}(Ga_{0.47}As)$ , следует учитывать не только рассеяние на ионизованных центрах и колебаниях решетки (полярное, акустическое, пьезоэлектрическое), но и «сплавное» рассеяние (на статистических флуктуациях состава твердого раствора). Полученная нами

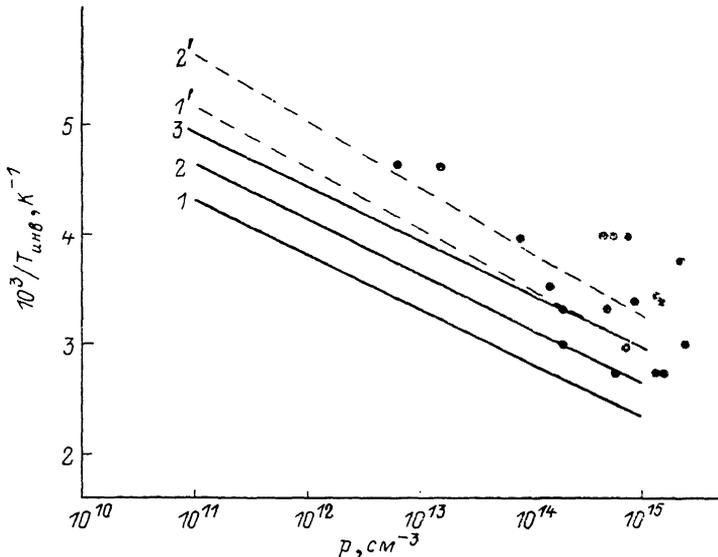


Рис. 3. Зависимость температуры инверсии от  $p=n_i b$  для  $In_xGa_{1-x}As$  при  $x=0.53$  (1—3) и 0.67 (1', 2').

б: 1, 1' — 25, 2, 2' — 100, 3 — 200; точки — эксперимент.

зависимость  $\mu(n)$  при 77 К для подавляющего большинства слоев с  $n \gg (8 \div 10) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  хорошо описывается полученной в работе [5] теоретической кривой для степени компенсации  $K=N_A/N_D=0.2$ .

Однако расчетная зависимость подвижности от температуры при учете тех же механизмов рассеяния согласуется с экспериментом менее удовлетворительно (рис. 4). Это говорит о том, что, по-видимому, имеется неучтенный дополнительный механизм рассеяния. Температурная зависимость подвижности, обусловленная этим дополнительным рассеянием,  $\mu_{доп}(T)$  рассчитывалась нами по обычной процедуреложения обратных величин подвижности. Было выявлено две особенности: 1) зависимость  $\mu_{доп}(T)$  немонотонна и имеет минимум в интервале 250—300 К; 2) интенсивность дополнительного рассеяния практически постоянна в различных ЭС, полученных в одинаковых условиях. Подобный характер  $\mu_{доп}(T)$  может иметь место в процессе рассеяния на сферически симметричной потенциальной яме при  $kr \gg 1$ , когда возникает связанное состояние ( $k$  — волновое число,  $r$  — радиус ямы) [6].

#### 5. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные результаты могут быть интерпретированы в предположении, что в исследованных ЭС присутствуют характерные микро-неоднородности по составу (будем их условно называть кластерами) с  $x_{неодн} \ll$

$x=0.53$ , причем основной вклад в электрические свойства вносят кластеры, обогащенные по отношению к среднему составу индием. Такие области ЭС имеют меньшую ширину запрещенной зоны, меньшую эффективную массу электронов и большую концентрацию собственных электронов. Удельная проводимость кластеров такого рода в собственной области выше проводимости матрицы с  $x=0.53$ , и при определенных условиях именно они определяют проводимость ЭС, например термическую энергию активации, красную границу спектральной фотопроводимости, инверсию типа проводимости. Термическая ширина запрещенной зоны, определенная в ЭС, составляет 0.6 эВ и близка к порогу фотопроводимости 0.5–0.6 эВ, что соответствует составу  $x_{\text{неодн}}=0.67$ . Однако в ЭС, видимо, имеются кластеры с еще большим  $x$ . На это указывают результаты, приведенные на рис. 3, где для части экспериментальных точек разумные значения отношения подвижностей  $b < 100$  могут быть получены, если только

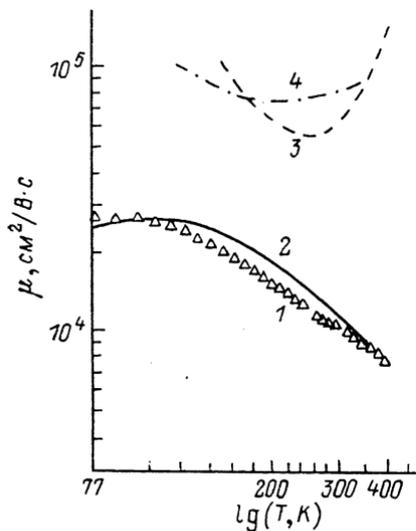


Рис. 4. Температурные зависимости подвижности в  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

1 — эксперимент для ЭС с  $n=8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , 2 — теория [8], 3 — эксперимент, 4 — теория [7].

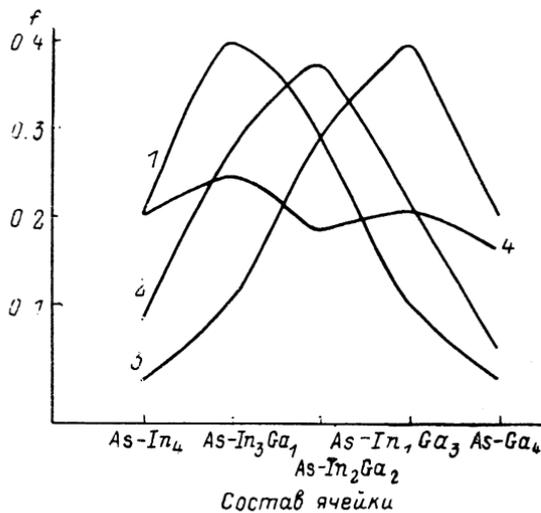


Рис. 5. Вероятность образования ячеек в  $\text{As}-\text{In}_x\text{Ga}_{4-x}$  для различных  $x$  и  $\beta$ .

$\beta$ : 1–3 — 0, 4 — 0.3;  $x$ : 1 — 0.67, 2 — 0.53, 3 — 0.33, 4 — 0.53.

имеются также кластеры с  $x_{\text{неодн}} > 0.67$ , т. е. с составом, достаточно близким к  $\text{InAs}$ .

В твердом растворе, содержащем кластеры разного состава, видимо, следует учитывать рассеяние электронов на кластерах. Такая попытка была предпринята в [7], и было показано, что если рассматривать рассеяние на кластерах как рассеяние на прямоугольной сферически симметричной потенциальной яме, то для  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  при радиусе ямы  $r > 100 \text{ \AA}$  ( $kr \gg 1$ ) кластер становится источником резонансного рассеяния с максимумом рассеяния при  $T=200 \div 300 \text{ K}$  (рис. 4). Поскольку дополнительное рассеяние, наблюдающееся нами, имеет качественно такой характер (рис. 4), то в рамках обсуждаемых представлений можно полагать, что радиус кластера в ЭС превышает  $100 \text{ \AA}$ . Эти оценки согласуются с выводами других авторов [8].

Отклонение реального распределения атомов от статистического распределения не взаимодействующих атомов характеризуется параметром взаимодействия  $\beta$ .<sup>1</sup> Этот параметр был вычислен по температурной зависимости интенсивности  $LO$ -фононов, обусловленных связями  $\text{Ga}-\text{As}$  и  $\text{In}-\text{As}$ . Он оказался равным  $\beta=0.3$  [9]. Близкая величина была получена и из термодинамических соображений [10].

<sup>1</sup> Например, для  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  вероятность нахождения рядом 2 атомов галлия и 2 атомов индия равна соответственно  $f_{\text{Ga-Ga}} = 1 - x + x\beta$ ,  $f_{\text{In-In}} = x + (1-x)\beta$ .

Используя подходы, изложенные в [11], мы рассчитали вероятность образования ячеек, содержащих 1 атом мышьяка,  $n$  атомов индия и  $(4-n)$  атомов галлия ( $n=0, 1, 2, 3, 4$ ) для различных  $x$  и  $\beta$ . Полученные результаты представлены на рис. 5. Видно, что в отличие от случая  $\beta=0$  для интересующего нас состава  $x=0.53$  при  $\beta=0.3$  образование ячеек с разными  $n$  примерно равновероятно. Это согласуется с выводами работы [8], где из наблюдаемого линейчатого спектра субмиллиметровой фотопроводимости ЭС  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  сделано заключение о наличии в ЭС флуктуаций состава твердого раствора на расстояниях порядка сотен ангстрем. Причем в пределах таких масштабов твердый раствор имеет постоянный состав, в котором содержание In может быть как больше, так и меньше  $x$ .

Из рис. 5 следует, что при  $\beta=0.3$  и  $x=0.53$  имеются 2 небольших максимума числа ячеек с составами  $\text{In}_3\text{Ga}_1\text{As}$  и  $\text{In}_1\text{Ga}_3\text{As}$ . Состав  $\text{In}_3\text{Ga}_1\text{As}$  имеет большинство ячеек при отсутствии взаимодействия ( $\beta=0$ ), если  $x=0.67$ . Именно такого состава неоднородности, как уже говорилось, определяют многие электрические характеристики ЭС.

Состав  $\text{In}_1\text{Ga}_3\text{As}$  — As имеет большинство ячеек при  $\beta=0$ , если  $x=0.33$ . Твердый раствор с  $x=0.33$  является более широкозонным и высокоомным, поэтому присутствие кластеров такого состава не сказывается на проводимости. Тем не менее не исключено, что возрастание фотопроводимости в области энергий квантов  $0.9 \div 1.05$  эВ (рис. 2) связано с фотоионизацией именно таких «широкозонных» кластеров.

Отметим, что наличие неоднородностей с составом  $x$ , как большим, так и меньшим  $x$ , характерно для процесса расщепления.

Таким образом, наблюдающиеся аномалии в электрофизических свойствах ЭС  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ , по-видимому, в значительной степени определяются неоднородностями по составу. Причем пространственный масштаб этих неоднородностей превышает  $100 \text{ \AA}$ . Это подтверждается и прямыми электронно-микроскопическими исследованиями [12]. Характеристики присутствующих неоднородностей стабильны для данных условий выращивания ЭС.

В заключение отметим, что все рассмотрение проводилось в рамках классических представлений без учета возможных в данном случае квантово-размерных эффектов. Подчеркнем также, что при рассмотрении тонкого механизма образования неоднородностей следует учитывать возможность возникновения автоколебаний в процессе массопереноса [13].

#### Список литературы

- [1] Onabe K. // Japan. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. N 4. P. 663—673.
- [2] Stringfellow G. B. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 58. N 1. P. 194—202.
- [3] Барановский С. Д., Эфрос А. И. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 11. С. 2233—2237.
- [4] Adashi S. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 12. P. 8775—8792.
- [5] Takeda Y., Sasaki A. // Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. N 2. P. 383—384.
- [6] Ридли Дж. Квантовые процессы в полупроводниках. М., 1986. 301 с.
- [7] Marsh J. H. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. N 8. P. 732—734.
- [8] Берман Л. В., Лариков С. И., Петров А. И. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 3. С. 536—538.
- [9] Kakimoto K., Katoda T. // Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 8. P. 1022—1029.
- [10] Yamasaki S., Kishi M., Katoda T. // Japan. J. Appl. Phys. 1982. V. B113. N 2. P. 421—425.
- [11] Verleur H. W., Barker A. S. // Phys. Rev. 1966. V. 194. N 2. P. 715—729.
- [12] Shu S. N., Nakahara S., Stregge K. E., Johnson W. D. // J. Appl. Phys. 1985. N 8. P. 1022—1029.
- [13] Чернавская О. Д., Чернавский Д. С., Суриц Р. А. // Сб. науч. тр. МИЭТ. М., 1987.

Государственный  
научно-исследовательский  
и проектный институт  
редкометаллической  
промышленности  
Москва

Получена 8.02.1989  
Принята к печати 20.02.1989