

Свойства легированных теллуром монокристаллов антимонида галлия, выращенных из нестехиометрического расплава

© А.Е. Куницын, А.Г. Мильвидская*, М.Г. Мильвидский*, В.В. Чалдышев

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

* Государственный институт редкометаллической промышленности,
109017 Москва, Россия

(Получена 27 декабря 1996 г. Принята к печати 17 января 1997 г.)

Исследована электрические и люминесцентные свойства легированных теллуром монокристаллов антимонида галлия, выращенных методом Чохральского из расплава, обогащенного галлием. Установлено, что кристаллы обладают проводимостью *n*-типа и сильно компенсированы. Обнаружено, что концентрация примеси теллура возрастает к концу слитка быстрее, чем концентрация компенсирующих акцепторов. Обсуждаются возможности формирования свойств монокристаллов GaSb путем использования для выращивания нестехиометрических расплавов и последующей термообработки материала.

Отклонение от стехиометрии при выращивании монокристаллов и эпитаксиальных пленок соединений $A^{III}B^V$ является эффективным методом управления свойствами материала, так как позволяет контролируемо воздействовать на величины коэффициентов распределения используемых легирующих примесей и формировать оптимальный по составу и концентрации ансамбль собственных точечных дефектов. Для антимонида галлия такие эффекты наиболее детально изучались при выращивании слоев методом жидкофазной эпитаксии. Было установлено, что электрические параметры эпитаксиальных слоев существенно изменяются при переходе от традиционного галлиевого растворителя к растворам-расплавам на основе изовалентной примеси Bi (с содержанием Ga и Sb в стехиометрической пропорции) [1,2] и к растворам-расплавам, обогащенным сурьмой [3,4]. В частности, в пленках GaSb, легированных оловом, наблюдали даже изменение типа проводимости [2].

При выращивании монокристаллов GaSb допустимые отклонения состава жидкой фазы от стехиометрии значительно меньше, чем при жидкофазной эпитаксии. Тем не менее и в этом случае возможны изменения свойств выращиваемых кристаллов. В частности, можно ожидать, что при выращивании легированных теллуром монокристаллов величина коэффициента распределения донорной примеси замещения Te_{Sb} будет возрастать при обогащении расплава галлием. Это при прочих равных обстоятельствах должно приводить к увеличению концентрации носителей заряда в легированном слитке. На электрические параметры выращиваемого кристалла могут также повлиять обусловленные отклонением от стехиометрии изменения концентраций собственных точечных дефектов решетки. Кроме того, следует учитывать возможность преципитации избыточного компонента [5,6], что также может отразиться на свойствах материала.

В данной работе исследовано влияние отклонения от стехиометрии (избыток галлия в расплаве) на электрические свойства и фотолюминесценцию легированных

теллуром монокристаллов GaSb, выращенных методом Чохральского.

Были выращены два легированных теллуром кристалла GaSb, диаметром 60 мм. Один из них (контрольный) был выращен по стандартной технологии с использованием расплава стехиометрического состава. Второй кристалл был выращен из расплава с избытком галлия 1 ат%. Содержание теллура в расплаве в обоих случаях было одинаково. Выращивание производилось в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$ на затравку с плотностью дислокаций не выше $2 \times 10^2 \text{ см}^{-2}$.

Исследование электрических параметров проводилось методом Ван-дер-Пау при 77 и 300 К на сериях пластин, вырезанных из различных частей слитка. На этих же пластинах проводились исследования фотолюминесценции (ФЛ) при температуре 4.2 К. Для исследования ФЛ использовались Ag^+ -лазер, решеточный монохроматор и германиевый фотодетектор. Спектры регистрировались с разрешением не хуже 5 мэВ.

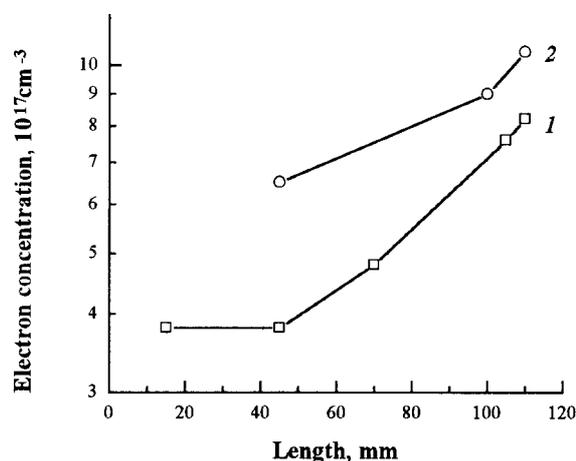


Рис. 1. Распределение концентрации свободных электронов по длине легированного теллуром монокристалла GaSb, выращенного из расплава, обогащенного галлием (1), и контрольного, выращенного по стандартной технологии (2).

Подвижность и концентрации электронов в различных частях монокристалла GaSb:Te

№ п.п.	Расстояние от начала слитка, мм	Концентрация электронов, см ⁻³		Подвижность электронов, см ² /В·с	
		77 К	300 К	77 К	300 К
1	15	$4.0 \cdot 10^{17}$	$2.0 \cdot 10^{17}$	$4.2 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^3$
2	45	$3.8 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{17}$	$4.7 \cdot 10^3$	$3.3 \cdot 10^3$
3	70	$5.0 \cdot 10^{17}$	$2.8 \cdot 10^{17}$	$5.3 \cdot 10^3$	$3.3 \cdot 10^3$
4	110	$8.2 \cdot 10^{17}$	$5.0 \cdot 10^{17}$	$6.1 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^3$

Структурное совершенство кристалла контролировалось методами селективного травления и просвечивающей электронной микроскопии. Исследования не выявили крупных преципитатов, подобных наблюдавшимся в кристаллах, выращенных при большом избытке галлия в расплаве [6]. Были обнаружены лишь единичные кластеры размером в несколько нанометров. Плотность дислокаций в исследованных кристаллах не превышала $5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Кристаллы GaSb:Te обладали проводимостью *n*-типа. Подвижности и концентрации электронов в различных частях слитка при 300 и 77 К приведены в таблице. Видно, что концентрация электронов увеличивается к концу слитка. Такое изменение концентрации электронов по длине слитка является следствием увеличения концентрации теллура в монокристаллах, так как коэффициент распределения этой примеси в GaSb $K_{\text{Te}} < 1$. На рис. 1 представлены сравнительные данные по распределению концентрации электронов по длине контрольного кристалла и кристалла, выращенного из расплава, обогащенного галлием. Видно, что в последнем случае концентрация электронов ниже. В обоих кристаллах концентрация электронов возрастает к концу слитка, однако в кристалле, выращенном из нестехиометрического расплава, это возрастание заметно сильнее, чем в контрольном.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ для разных частей этих кристаллов. Во всех спектрах наблюдается одна широкая линия. Максимум этой линии существенно смещен в область меньших энергий относительно ширины запрещенной зоны E_g нелегированного GaSb. Такой вид спектра ФЛ характерен для сильно легированных компенсированных полупроводников и обусловлен излучательными переходами носителей из зоны проводимости в хвост валентной зоны и переходами между хвостами зон. Сдвиг линии ФЛ относительно E_g максимален в спектрах образцов, вырезанных из начальных и средних частей обоих кристаллов, и достигает $\Delta \sim 80 \text{ мэВ}$. Столь большая величина Δ позволяет заключить, что как контрольный, так и исследуемый кристаллы GaSb:Te являются не только сильно легированными, но и сильно компенсированными.

В спектрах образцов, вырезанных из конечных частей слитков, Δ уменьшается, однако ФЛ дополнительно уширяется. Это свидетельствует об увеличении концентрации как доноров Te, так и компенсирующих акцепторов.

Увеличение концентрации теллура к концу слитка, как уже отмечалось, обусловлено малым коэффициентом распределения этой примеси в GaSb. Основным акцептором в антимониде галлия является так называемый "природный" акцептор, представляющий собой одиночный антиструктурный дефект Ga_{Sb} или более сложный комплекс, включающий Ga_{Sb} [1,7]. Ранее было показано [6], что при выращивании монокристаллов GaSb из расплава, обогащенного галлием, концентрация этого акцептора возрастает к концу слитка вследствие накопления избыточного галлия в расплаве. Возрастание концентрации акцепторов происходит, однако, медленнее, чем увеличение концентрации доноров Te. Об этом свидетельствуют как измерения концентрации электронов (см. таблицу и рис. 1), так и сдвиг линии ФЛ в коротковолновую область, вызываемый скорее всего смещением уровня Ферми в зону проводимости. Об уменьшении степени компенсации свидетельствует увеличение подвижности электронов, происходящее одновременно с увеличением их концентрации (см. таблицу).

Таким образом, проведенные исследования показали, что кристаллы *n*-GaSb, выращенные методом Чохральского и легированные теллуром до уровня $n = 3 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, являются сильно компенсированными. Избыток галлия в исходном расплаве (1 ат%)

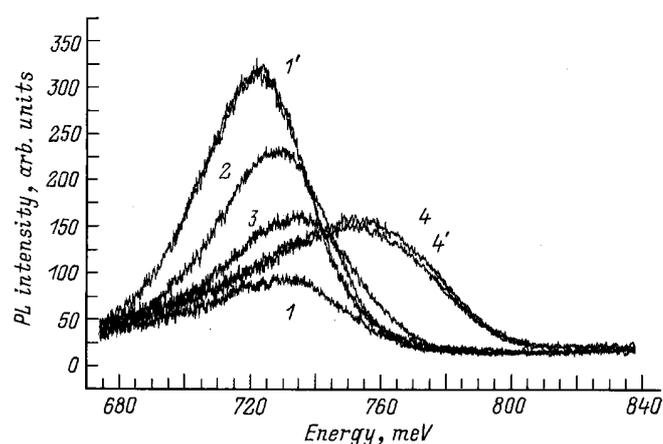


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при 4.2 К для образцов, вырезанных из различных частей легированного теллуром монокристалла GaSb, выращенного из обогащенного галлием расплава (1–4). Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице. 1', 4' — спектры ФЛ образцов, вырезанных из соответствующих частей контрольного монокристалла.

приводит к увеличению концентрации компенсирующих акцепторов, и этот эффект в исследованной области концентраций преобладает над увеличением концентрации донорной примеси Те в кристалле. Существенной преципитации избыточного галлия не обнаружено.

Факт уменьшения степени компенсации в конечной части кристалла свидетельствует, по-видимому, о том, что компенсирующий акцепторный центр формируется в слитке в процессе его посткристаллизационного охлаждения в определенном температурном интервале. Конечная часть кристалла по окончании процесса роста охлаждается с максимальной скоростью, в результате чего образование "прородного" акцептора в этой части слитка в значительной степени подавляется. Скорее всего этот акцепторный центр обусловлен не одиночным собственным точечным дефектом, а комплексом с его участием. Регулируя скорость охлаждения кристалла после его выращивания или проводя последующие термообработки слитка или вырезанных из него пластин, можно эффективно воздействовать на степень компенсации сильно легированных кристаллов GaSb *n*-типа и повышать предельно достижимый уровень концентрации электронов и их подвижности.

Авторы благодарны Н.А. Берту и А.А. Калинину за проведение электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета по науке и технологиям (программы "Фуллерены и атомные кластеры" и "Физика твердотельных наноструктур") и Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] В.П. Гермогенов, Я.И. Отман, В.В. Чалдышев, Ю.В. Шмарцев, Л.Е. Эпиктетова. ФТП, **24**, 1095 (1990).
- [2] Р.Х. Акчурун, В.А. Жегалин, В.В. Чалдышев. ФТП, **26**, 1409 (1992).
- [3] C. Woelk, K.W. Benz. J. Cryst. Growth, **27**, 177 (1974).
- [4] Н.Т. Баграев, А.Н. Баранов, Т.И. Воронина, Ю.Н. Толпаров, Ю.П. Яковлев. Письма ЖТФ, **11**, в. 2, 117 (1985).
- [5] В.М. Смирнов, А.А. Калинин, Б.Т. Бублик, А.Г. Брагинская, Г.П. Колчина, А.Н. Морозов, В.Б. Освенский. Кристаллография, **31**, 615 (1986).
- [6] Н.А. Берт, А.Е. Куницын, А.Г. Мильвидская, М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП, **29**, 1116 (1995).
- [7] D. Effer, P.J. Etter. J. Phys. Chem Sol., **25**, 451 (1964).

Редактор В.В. Чалдышев

Properties of tellurium doped single crystals of gallium antimonide grown from nonstoichiometric melt

A.E. Kunitsyn, A.G. Milvidskaya*, M.G. Milvidskii*, V.V. Chaldyshev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Rare Metals,
109017 Moscow, Russia

Abstract We studied electrical properties and photoluminescence of tellurium doped single crystals of gallium antimonide grown by Czochralski method from nonstoichiometric melt. The crystals were found to be of *n*-type with strong compensation. The tellurium concentration was found to increase to the end of the billet stronger than the concentration of the compensating acceptors. We discuss a possibility to form the properties of GaSb single crystals using nonstoichiometric melts for Czochralski growth and subsequent annealing of the as-grown material.