

Легированный кремнием GaSb, выращенный методом ГФЭМОС в широком диапазоне соотношений V/III

© Р.В. Левин, А.С. Власов, Б.В. Пушный

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

E-mail: Lev@vpregroup.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2021 г.

В окончательной редакции 25 мая 2021 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Представлены результаты исследований характеристик эпитаксиальных слоев GaSb, легированных кремнием, выращенных методом газовой эпитаксии из металлоорганических соединений при соотношении молярных потоков TMSb/TEGa от 1 до 50. Исследованы рентгенодифракционные кривые качания, спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света, удельное сопротивление, концентрация и подвижность свободных носителей заряда в слоях GaSb:Si в зависимости от соотношения TMSb/TEGa при постоянном молярном потоке SiH₄.

Ключевые слова: газовая эпитаксия из металлоорганических соединений, соотношение TMSb/TEGa, эпитаксиальный слой, антимоид галлия, легирование кремнием.

DOI: 10.21883/FTP.2021.10.51447.9678

1. Введение

Интерес к исследованию GaSb обусловлен тем, что период кристаллической решетки GaSb соответствует большому количеству многокомпонентных твердых растворов соединений A^{III}B^V, величина запрещенной зоны которых варьируется в пределах 0.3–1.58 эВ. Эти материалы применимы для широкого круга оптоэлектронных приборов в ближней и средней ИК-области спектра (0.8–4.1 мкм), таких как лазеры, светодиоды, фотоприемники и др.

Для изготовления приборных структур необходимо получение слоев как *n*-, так и *p*-типа проводимости. Традиционно для выращивания материала *p*-типа в качестве легирующей примеси используют цинк (Zn), а для материала *n*-типа наиболее распространенной примесью является теллур (Te). Недостатком Zn [1] является высокая скорость диффузии и, как следствие, размытость *p*–*n*-перехода и сложность легирования тонких нанослоев. Для соединений A^{III}B^V элементы IV группы Периодической системы (Si, Ge) являются амфотерными примесями и могут давать *n*-тип или *p*-тип проводимости в зависимости от того, в какую подрешетку они встраиваются. Применение амфотерных (Si, Ge) примесей для легирования полупроводниковых соединений A^{III}B^V достаточно распространено [2–5]. Si и Ge проявляли себя преимущественно как донор в GaAs и как акцептор в GaSb, однако были случаи, когда исследователи наблюдали проявление Si как акцептор в GaAs. Существуют модели [6,7], которые описывают преимущественное встраивание Si в металлическую или металлоидную подрешетку, в которых кроме атомарного радиуса атомов подрешетки [6] на преимущественное встраивание Si также оказывают влияние вакансии [7], вносимые условиями роста (отношение V/III и темпе-

ратура). В связи с этим представляет интерес исследование влияния условий роста на процесс встраивания легирующей примеси при эпитаксиальном росте GaSb с использованием метода газовой эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС).

Задачей данной работы было изучение поведения амфотерной примеси на примере кремния при выращивании слоев GaSb методом ГФЭМОС в широком диапазоне соотношений V/III (1–50).

2. Эксперимент

Для получения слоев GaSb применялся метод ГФЭМОС при пониженном давлении. Основные технологические параметры и условия выращивания GaSb в широком диапазоне соотношений V/III (1–50) приведены в работе [8]. Температура роста составляла 600°C при давлении в реакторе 100 мбар, в потоке высокоочищенного водорода суммарным потоком 5.5 slpm. Отличие от описанного [8] режима роста заключалось в добавлении постоянного для всех экспериментов потока силана (SiH₄) в газовой фазе ($2.1 \cdot 10^{-8}$ моль/мин).

В качестве подложек использовали GaSb<Te> (100) *n*-типа, с концентрацией $n = (3-5) \cdot 10^{17}$ см⁻³, а для измерений концентрации носителей и их подвижности методом Холла слои выращивались на полуизолирующих подложках GaAs ориентации (100).

При этом время выращивания подбирали таким образом, чтобы толщина эпитаксиальных слоев для всех соотношений была равной ~ 2 мкм. Изменение отношения элементов V и III групп в газовой фазе осуществлялось только посредством изменения потока водорода через источник TMSb.

Сопротивление, концентрация носителей тока и их подвижность измерялись 6-зондовым методом Холла в слоях, при температуре 77 и 300 К для слоев GaSb, выращенных на полужолирующих подложках GaAs.

Кристаллическое совершенство слоев оценивалось с помощью рентгенодифракционных исследований на установке рентгеновской дифракции ДРОН-2 (монокроматор Ge (001)), излучение $CuK\alpha$ (0.154 нм), при размере щелей 1 мм.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались с помощью монохроматора MS5204i, снабженного ПЗС-камерой и решеткой 2400 шт/мм в геометрии обратного рассеяния $z(xy)\bar{z}$. Спектральное разрешение установки было лучше чем 1 см^{-1} . Мощность лазерного излучения на образце составляла 3 мВт при использовании объектива с 50-кратным увеличением. Умеренный уровень плотности возбуждения исключал локальный нагрев образца и позволял избежать эффекта, при котором концентрация фотовозбужденных носителей достигает существенных значений, способных оказать влияние на форму спектра.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при температуре 77 К. Возбуждение проводилось Nd:YAG-лазером (532 нм, CW) при плотности мощности на поверхности образца 200–300 Вт/см², излучение детектировалось с помощью PbS фоторезистора.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость удельного электрического сопротивления от соотношения молярных потоков элементов TMSb/TEGa. Видно, что зависимость имеет выраженный максимум при TMSb/TEGa = 20, тогда как зависимость для нелегированного GaSb существенно отличается и при увеличении соотношения

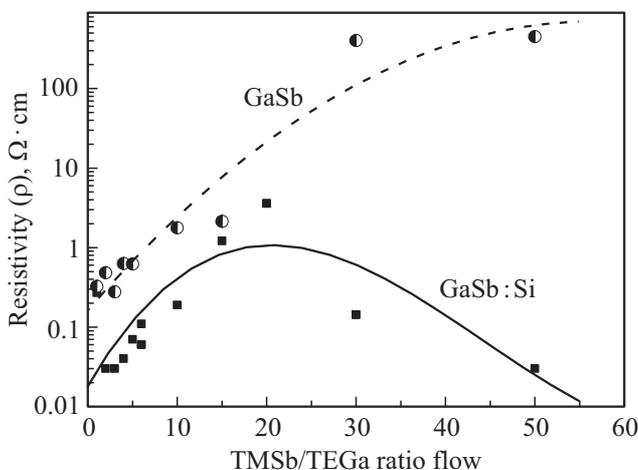


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления в GaSb, легированном кремнием, от соотношения потоков элементов TMSb/TEGa. Для сравнения приведены данные, полученные для нелегированного GaSb.

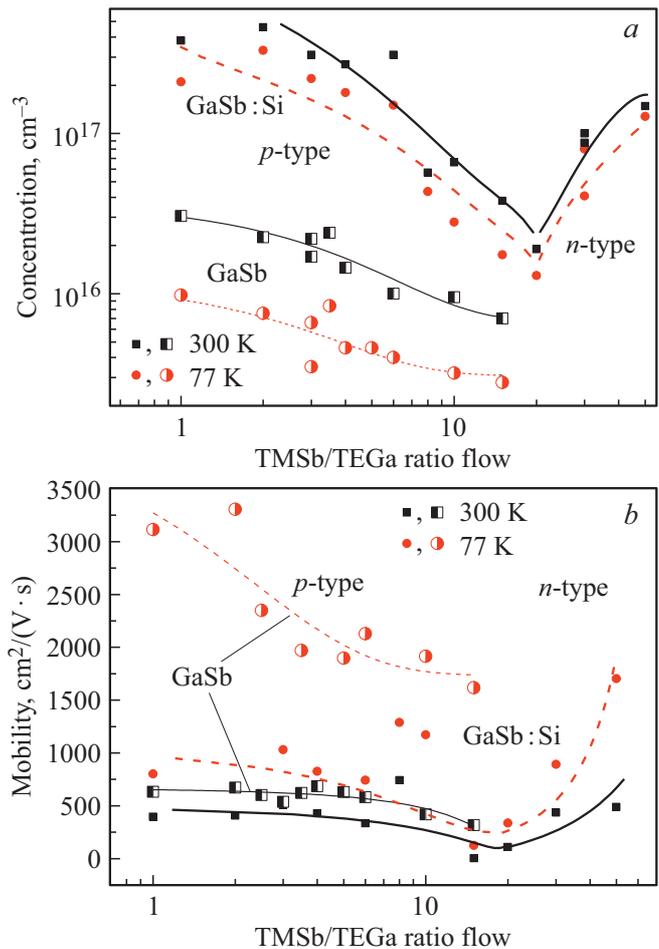


Рис. 2. Зависимость концентрации (a) и подвижности (b) свободных носителей заряда в легированном кремнием GaSb от отношения потоков элементов TMSb/TEGa. Для сравнения приведены данные, полученные для нелегированного GaSb.

TMSb/TEGa более 20 выходит на „насыщение“ с удельным электрическим сопротивлением > 400 Ом·см.

По результатам исследования образцов методом Холла было определено, что выращенные эпитаксиальные слои GaSb (рис. 2, a) в диапазоне соотношений TMSb/TEGa от 1 до 20 имели *p*-тип проводимости. Концентрация дырок снижалась с $4.6 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ при $V/III = 2$ с ростом соотношения TMSb/TEGa до $2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ при TMSb/TEGa = 20. При дальнейшем увеличении соотношения TMSb/TEGa более 30 наблюдали изменение типа проводимости с дырочного на электронный, при этом концентрация электронов составила $1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ при $V/III = 30$ с незначительным ростом до $1.5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ при TMSb/TEGa = 50. Изменение типа проводимости указывает на то, что нами получены условия, при которых кремний преимущественно встраивается в подрешетку сурьмы, активируясь как донор. На рис. 2, a для сравнения добавлены экспериментальные значения нелегированного GaSb, и, как видно из рис. 2, a, концентрация дырок монотонно убывает при увеличении

концентрации сурьмы в газовой фазе до соотношения $\text{TMSb/TEGa} = 15$.

На рис. 2, *b* приведена зависимость подвижности носителей в GaSb, легированном кремнием, от отношения потоков компонентов V и III групп. Подвижность дырок в эпитаксиальных слоях снижалась от $480 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при $\text{TMSb/TEGa} = 2$ до выраженного минимума $< 100 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при $\text{TMSb/TEGa} = 15-20$ с дальнейшим ростом до $498 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при $\text{TMSb/TEGa} = 50$. На рис. 2, *b* для сравнения добавлены экспериментальные значения нелегированного GaSb, и, как видно, подвижность дырок также снижается в диапазоне соотношений $\text{TMSb/TEGa} = 1-15$.

По результатам анализа рентгенодифракционных исследований была построена зависимость полной ширины на половине высоты (FWHM) рентгенодифракционной кривой качания эпитаксиальных слоев GaSb, легированных кремнием, от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa (рис. 3). FWHM рентгенодифракционной кривой качания подложки без эпитаксиального слоя составляла $44''$, тогда как FWHM кривых качания для приведенных на рис. 3 слоев *p*-GaSb, выращенных на таких подложках, были в диапазоне $19-42''$, что указывает на улучшение структуры эпитаксиального слоя по сравнению с подложкой. Зависимость имеет выраженный максимум при соотношении $\text{TMSb/TEGa} = 20$. Наименьшие значения FWHM $18-22''$ были получены для слоев, выращенных при соотношении молярных потоков TMSb/TEGa в интервале $2-5$ и при $40-50$.

Спектры КРС слоев, выращенных при соотношениях TMSb/TEGa от 2 до 15, имеют характерный для антимонида галлия *p*-типа проводимости вид (рис. 4, кривая 1) [9]. Единственное изменение, на которое можно обратить внимание, — незначительное сужение полосы от 7 до 5 см^{-1} (см. вставку на рис. 4). Наиболее вероятной причиной этого сужения является постепенное

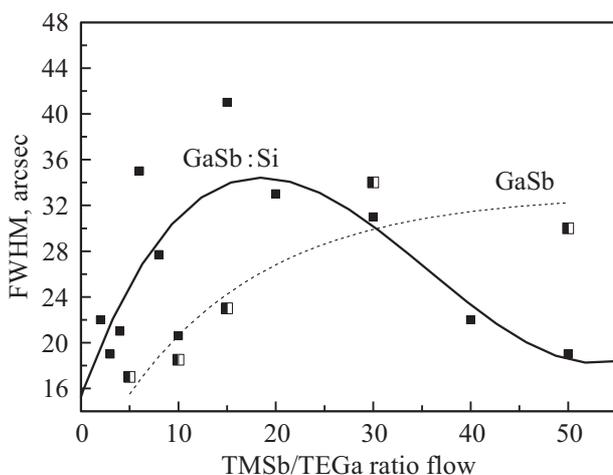


Рис. 3. Зависимость FWHM рентгенодифракционной кривой качания эпитаксиальных слоев GaSb, легированных кремнием, от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa . Для сравнения приведены данные, полученные для нелегированного GaSb.

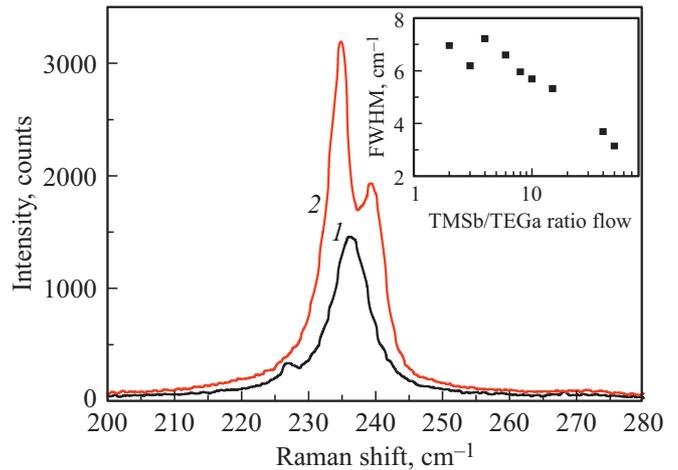


Рис. 4. Спектры КРС эпитаксиальных слоев GaSb, легированных кремнием, выращенных при $\text{TMSb/TEGa} = 2$ (1) и $\text{TMSb/TEGa} = 20$ (2). На вставке — зависимость FWHM полосы продольного колебания в спектрах рамановского рассеяния слоев GaSb, легированных кремнием, от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa .

снижение концентрации свободных носителей (дырок), вызываемое изменением условий роста, что согласуется с данными измерений методом Холла.

При соотношении $\text{TMSb/TEGa} = 40-50$ спектры существенно сужаются при одновременном увеличении интенсивности, что указывает на изменение типа проводимости и соответствует спектрам рамановского рассеяния *n*-GaSb. При промежуточных значениях $\text{TMSb/TEGa} = 20-30$ поведение спектров становится аномальным. Наблюдается расщепление полосы продольного колебания на две составляющие с повышенной и пониженной частотой колебаний (рис. 4, кривая 2).

На рис. 5 приведено семейство спектров ФЛ эпитаксиальных слоев GaSb, легированных кремнием (поток SiH_4 постоянен), от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa .

В спектрах ФЛ слоев можно выделить две основные полосы. Первая полоса $0.793-0.775 \text{ эВ}$ (основной пик) соответствует ширине запрещенной зоны (E_g) GaSb. Небольшой сдвиг полосы относительно значений для нелегированного материала [8] обусловлен наличием хвостов плотности состояний из-за введения легирующей примеси. Тот факт, что при увеличении соотношения V/III увеличивается сдвиг полосы, а также соответственно увеличивается ее FWHM, говорит о том, что кроме изменения концентрации свободных носителей происходит увеличение концентрации собственных дефектов [10]. Вторая полоса ($0.730-0.735 \text{ эВ}$) донорно-акцепторного типа связана с рекомбинационными переходами через примесные уровни. С увеличением отношения V/III до $\text{TMSb/TEGa} = 20$ интенсивность ФЛ основного пика снижается при незначительном увеличении FWHM. Интенсивность и положение донорно-

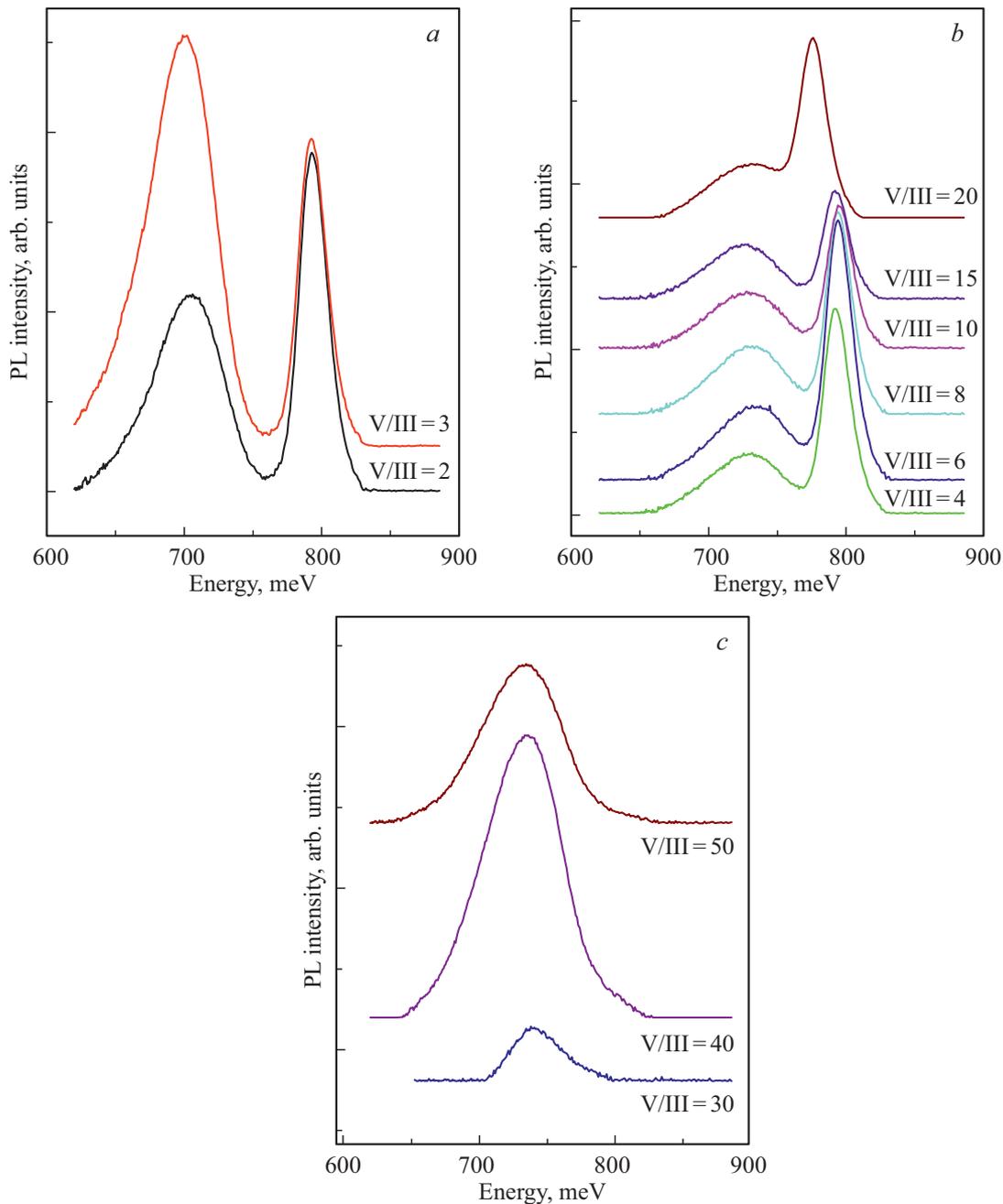


Рис. 5. Семейство спектров фотолуминесценции эпитаксиальных слоев GaSb, легированных кремнием, от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa: *a* — TMSb/TEGa = 2–3, *b* — TMSb/TEGa = 4–15, *c* — TMSb/TEGa = 30–50.

акцепторного перехода в диапазоне 700–750 мэВ также претерпевает изменения при увеличении V/III: по ее положению спектры можно разделить на три категории V/III = 1–2, 3–20 и 30–50.

Согласно расчетам из первых принципов [11], при малых значениях соотношения V/III = 1–2 (рис. 5, *a*) доминирующим типом собственных дефектов в GaSb является антиструктурный дефект Ga_{Sb}, выступающий в роли двухзарядного акцептора. В материале *p*-типа проводимости энергетические уровни Ga_{Sb} оказываются частично заселены, что приводит к появлению полосы в

районе 700 мэВ. При увеличении потока сурьмы V/III > 3 спектр дефектов изменяется и доминирующим типом дефектов должны становиться вакансии галлия V_{Ga} и метастабильный дефект Sb_{Ga}, имеющий тенденцию к трансформации Sb_{Ga} ↔ V_{Ga} + Sb_i. Эти дефекты также имеют характер многозарядных акцепторов, однако можно отметить резкое изменение глубины залегания энергии примеси. Ввиду того что это не может быть связано с резким изменением положения уровня Ферми, можно говорить о существенном изменении в спектре собственных дефектов. Дальнейшее увеличение V/III в

диапазоне 4–15 (рис. 5, *b*) сопровождается уширением полосы межзонной рекомбинации и сдвигом всех полос в длинноволновую сторону, что связано с увеличением концентрации собственных дефектов [10]. При соотношении потоков $V/III = 20$ (рис. 5, *b*) в спектре ФЛ присутствуют две полосы с энергиями 776 и 730 мэВ. Подобный аномальный сдвиг полосы на 25 мэВ сопровождается также аномальным поведением в спектрах рамановского рассеяния и может свидетельствовать об образовании некоторой промежуточной фазы. Характерно, что при еще больших значениях $V/III = 30–50$ (рис. 5, *c*) происходит как смена типа проводимости материала, так и спектров ФЛ, которые принимают характерный вид для материала *n*-типа.

4. Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность управления преимущественного встраивания амфотерной примеси Si при выращивании эпитаксиальных слоев GaSb методом газовой фазной эпитаксии из металлоорганических соединений в широком диапазоне соотношений V/III .

Исследованы свойства материала таких слоев при разных соотношениях V/III .

Установлено, что при увеличении соотношения V/III сначала плавно, а затем скачком меняется проводимость, что сопровождается увеличением собственных дефектов и изменением их природы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.K. Su, H. Kuan, P.H. Chang. *J. Appl. Phys.*, **73**, 56 (1993).
- [2] C. Agert, P.S. Gladkov, A.W. Bett. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 39 (2002).
- [3] A.A. Quivy, A.L. Sperandio, E.C.F. Da Silva, J.R. Keite. *J. Cryst. Growth*, **206**, 171 (1999).
- [4] B. Lee, S.S. Bose, M.H. Kim, A.D. Reed, G.E. Stillman. *J. Cryst. Growth*, **96**, 27 (1989).
- [5] K.F. Longenbach, S. Xin, W.I. Wang. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3393 (1991).
- [6] G. Pindoria, R.A.A. Kubiak, S.M. Newstead, D.P. Woodruff. *Surf. Sci.*, **234**, 17 (1990).
- [7] A.A. Quivy, A.L. Sperandio, E.C.F. Da Silva, J.R. Keite. *J. Cryst. Growth*, **206**, 171 (1999).
- [8] Р.В. Левин, А.С. Власов, А.Н. Смирнов, Б.В. Пушный. *ФТП*, **53** (12), 1599 (2019).
- [9] J.E. Maslar, W.S. Hurst, C.A. Wang. *J. Appl. Phys.*, **103**, 013502 (2008).
- [10] A.S. Vlasov, E.P. Rakova, V.P. Khvostikov, S.V. Sorokina, V.S. Kalinovskiy, M.Z. Shvarts, V.M. Andreev. *Solar Energy Mater. Solar Cells.*, **94**, 1113 (2010).
- [11] M. Nakala, M.J. Puska, R.M. Nieminen. *J. Appl. Phys.*, **91**, 4988 (2002).

Редактор А.Н. Смирнов

Si-doped GaSb grown by MOVPE method in a wide range of V/III ratio

R.V. Levin, A.S. Vlasov, B.V. Pushnyi

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Characterization of Si-doped GaSb epitaxial layers grown by metal organic vapor phase epitaxy is presented. Samples are grown at constant SiH_4 flow with a TMSb/TEGa ratio ranged from 1 to 50. X-ray diffraction, photoluminescence, Raman scattering, resistivity, free carrier concentration and their mobility are studied.