

# Свойства эпитаксиальных слоев антимонида галлия, полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений

© Р.В. Лёвин\*, А.С. Власов, Н.В. Зотова, Б.А. Матвеев, Б.В. Пушный<sup>†</sup>, В.М. Андреев

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

\* Волгодонский институт Южно-Российского государственного технического университета,  
347340 Волгодонск, Россия

(Получена 10 апреля 2006 г. Принята к печати 24 апреля 2006 г.)

Исследованы электрофизические свойства эпитаксиальных слоев GaSb, полученных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений в различных условиях. Показано, что морфология, концентрация свободных носителей и их подвижность зависят от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa. Проанализированы структурные и люминесцентные свойства слоев при 300 К и 77 К. Получены зависимости скорости роста, концентрации носителей и их подвижности от соотношения компонентов пятой и третьей групп в газовой фазе. Обнаружен провал по подвижности при соотношении TMSb/TEGa  $\approx$  3.

PACS: 68.55.Jk, 72.20.Fr, 78.55.Cr

## 1. Введение

Интерес к исследованию соединения GaSb ( $E_g = 0.7$  эВ) обусловлен тем, что период кристаллической решетки GaSb близок к периоду решетки большого количества многокомпонентных твердых растворов соединений III–V, и, следовательно, GaSb можно использовать в качестве подложек, а также как материал пассивных и активных гетероструктур. На основе таких гетероструктур могут быть изготовлены оптоэлектронные приборы (источники излучения и фотопреобразователи) [1–7], работающие в ближней и средней инфракрасной области спектра (0.8–4.1 мкм).

Преднамеренно не легированный GaSb обычно имеет *p*-тип проводимости, при этом акцепторами могут быть вакансии в подрешетках Ga и Sb, а также примеси замещения Ga<sub>Sb</sub>. Описанный в литературе эпитаксиальный рост в большинстве случаев проводился методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ), из Ga-, Sb-, Pb- и Bi-обогащенных расплавов в интервале температур 330–680°C [4]. Этим методом были получены слои нелегированного GaSb с концентрацией акцепторов до уровня  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> [5]. В последнее время эпитаксиальные слои GaSb получают также методами газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМО, или MOCVD в иностранной транскрипции) и молекулярно-пучковой эпитаксией [5,7], однако исследования поведения примесей в таких материалах крайне ограничены.

Задачей данной работы было получение слоев GaSb с низкой концентрацией собственных структурных дефектов методом MOCVD, при этом мы исходили из того, что концентрация собственных структурных дефектов в основном связана с отклонением от стехиометрии (диаграмма состояния GaSb имеет широкую область неомогенности), и поэтому, изменяя соотношение атомов сурьмы и галлия при росте, можно было надеяться

на получение GaSb с различными собственными дефектами, как это было при использовании ЖФЭ [5,6].

## 2. Эксперимент

В настоящей работе для получения слоев GaSb применялся метод газофазной эпитаксии MOCVD при пониженном давлении. Метод позволял непосредственно управлять соотношением Ga и Sb в процессе роста.

Рост осуществлялся на установке AIX200 с реактором горизонтального типа. Давление в реакторе поддерживалось на уровне 76 мм рт.ст. Нагрев подложкодержателя осуществлялся пятью инфракрасными лампами, температура в зоне роста находилась в диапазоне  $T = 550$ – $600$ °C. Для обеспечения однородности свойств по поверхности подложка вращалась относительно центра со скоростью 100 об/мин. В качестве газа носителя применялся водород, очищенный в палладиевом фильтре, с точкой росы не хуже  $-100$ °C.

Слои GaSb выращивались на подложках GaSb *n*-типа проводимости, ориентированных в плоскости (100), легированных Te с концентрацией  $n = (3-5) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Для холловских измерений слои выращивались на полужолирующих подложках GaAs (100).

Перед эпитаксией подложки GaSb и GaAs обезжиривались в парах CCl<sub>4</sub> и изопропилового спирта в течение 2 ч. Обезжиренные таким образом подложки травилась: GaSb в травителе [H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–40% винная кислота–HF (25:25:22:1.5)] в течение 1 мин; GaAs в серноперекисном травителе [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O (5:1:1)] в течение 30 с при комнатной температуре. Перед эпитаксиальным наращиванием подложки выдерживались в реакторе при температуре 600°C в потоке H<sub>2</sub> в течение 12 мин для удаления окисла, образующегося на поверхности GaSb [7] до загрузки подложки в реактор. В качестве

<sup>†</sup> E-mail: Pushnyi@vpegroup.ioffe.ru

источника галлия использовалось металлоорганическое соединение — триэтилгаллий (TEGa), так как его пиролитическое разложение не сопровождается образованием реакционноспособных радикалов [8]. В качестве источника сурьмы использовалась триметилсурьма (TMSb), так как температура пиролитического разложения стибина ( $\text{SbH}_3$ ) высока, а при сочетании TMSb и TEGa в работе [9] были получены наименьшие значения концентрации дырок и их высокая подвижность, которые составили (при  $T = 550^\circ\text{C}$  и  $V/III = 1.8$ )  $p = 2.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu_h = 5500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при 77 К ( $p = 9.9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $\mu_h = 850 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при 300 К).

Проводились исследования зависимости скорости роста GaSb от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa, а также исследование электрических, структурных и оптических свойств от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa в диапазоне 1–5 при постоянном потоке водорода 5.5 л/мин. Каждое эпитаксиальное наращивание осуществлялось в течение 1 ч 30 мин.

Морфология и толщины слоев оценивались с помощью оптического и электронного микроскопов. Кристаллическое совершенство слоев оценивалось с помощью рентгено-дифракционных исследований на установке ДРОН-2. Концентрация носителей тока и их подвижность измерялись методом Холла в слоях, выращенных на полужолирующих подложках GaAs.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены фотографии поверхности слоев, полученные на электронном микроскопе CamScan.

На эпитаксиальном слое GaSb, имеющем зеркальную поверхность (рис. 1, *a*), видны одиночные дефекты, появление которых, возможно, связано с прорастанием дефектов из подложки. На рис. 1, *b* показана поверхность эпитаксиального слоя GaSb, выращенного на подложке GaAs, отличающегося заметно большим количеством дефектов, возникших вследствие значительного различия параметров решетки GaSb и GaAs. Поверхность таких слоев была „матовой“.

Зависимость скорости роста от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa показана на рис. 2.

Толщины эпитаксиальных слоев, полученных на подложках GaAs, оказались больше, чем на подложках GaSb.

Слои при соотношениях молярных потоков TMSb/TEGa в диапазоне 2.5–5 были выращены при постоянном потоке водорода через источник с TEGa, при этом соотношение молярных потоков менялось путем изменения потока водорода через источник TMSb. Толщины слоев, полученных при разных соотношениях потоков, отличались незначительно, что говорит о слабой зависимости скорости роста от количества вещества элемента V группы. При увеличении соотношений молярных потоков TMSb/TEGa качество поверхности слоев ухудшалось.

Все полученные эпитаксиальные слои преднамеренно не легированного антимонида галлия имели  $p$ -тип проводимости. В полученной зависимости подвижности дырок от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa

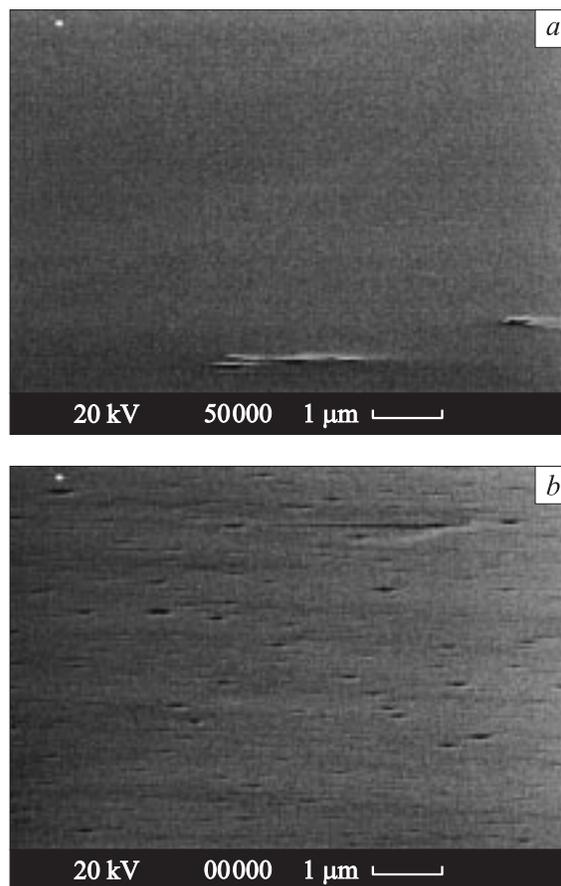


Рис. 1. Фотографии поверхности в отраженных электронах эпитаксиальных слоев GaSb, полученных при отношении молярных потоков TMSb/TEGa = 1; подложки: *a* — GaSb, *b* — GaAs.

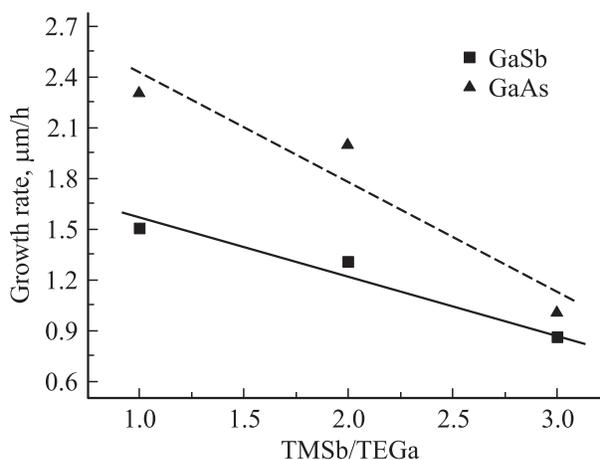
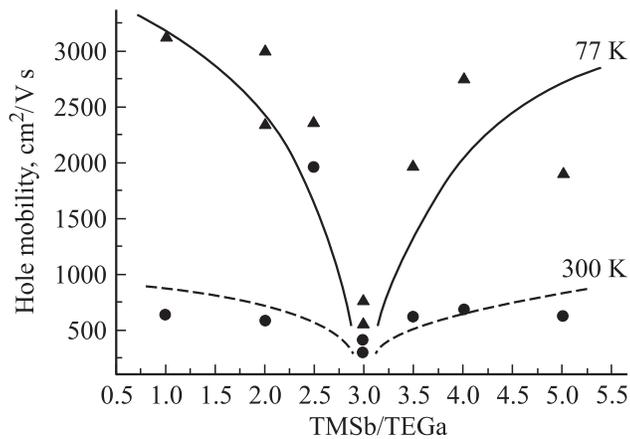
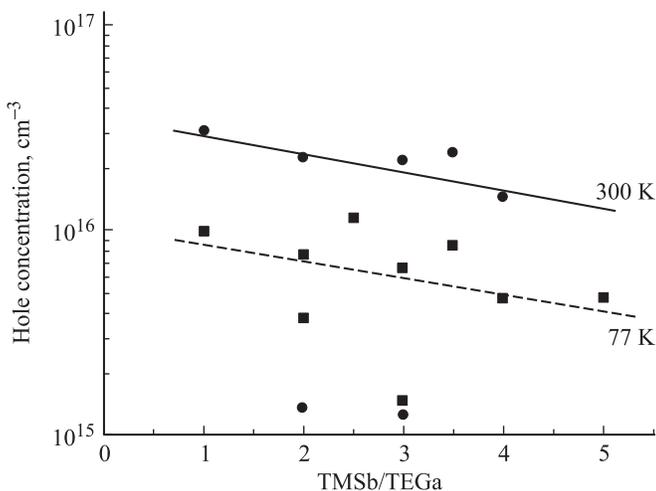


Рис. 2. Зависимость скорости роста от отношения молярных потоков TMSb/TEGa на подложках GaSb, GaAs. Поток водорода через TMSb постоянный.



**Рис. 3.** Зависимость подвижности дырок в *p*-GaSb от отношения молярных потоков TMSb/TEGa для слоев, выращенных на подложках полужолирующего GaAs при температуре роста  $T = 600^\circ$ .



**Рис. 4.** Зависимость концентрации дырок в GaSb от отношения молярных потоков TMSb/TEGa для слоев, выращенных на подложках полужолирующего GaAs при температуре роста  $T = 600^\circ\text{C}$ .

(рис. 3) имеется „провал“ при TMSb/TEGa  $\approx 3$ . Аналогичный результат наблюдался в работе [6] для слоев, полученных методом ЖФЭ (при приведенной концентрации сурьмы в жидкой фазе  $x_{\text{Sb}}^I = 0.8$ ). Авторы [6] связывают снижение подвижности с изменением концентрации и перераспределением между структурными дефектами с энергиями активации 0.011–0.017 и 0.03–0.033 эВ.

В работе [10] уменьшения подвижности при отношении V/III = 3 не наблюдалось. Авторы отмечали повышение подвижности до соотношения V/III = 0.72, затем происходило медленное снижение без провалов при увеличении этого соотношения. Выращивание производилось методом MOCVD при атмосферном давлении и  $T = 540^\circ\text{C}$ . В работе [10] получена максимальная подвижность  $500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  при концентрации дырок

$3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  при комнатной температуре для слоев, полученных при  $T = 525^\circ\text{C}$  и V/III = 0.72. При увеличении температуры эпитаксии авторы наблюдали снижение подвижности вплоть до  $50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  при концентрации дырок  $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  и температуре эпитаксии  $600^\circ\text{C}$  при том же соотношении V/III.

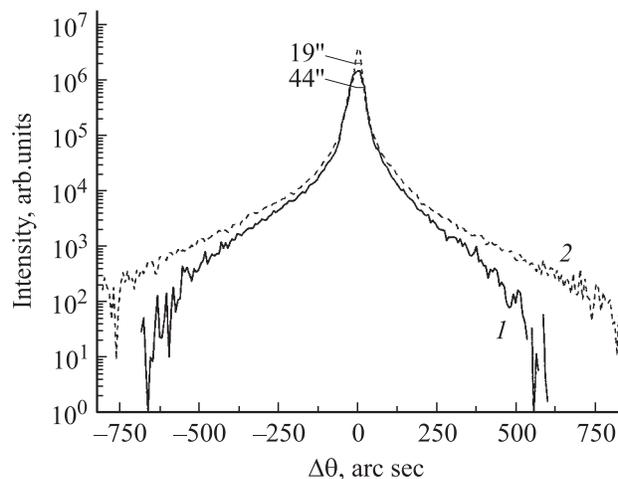
Концентрация дырок монотонно убывает при увеличении концентрации сурьмы в газовой фазе, как показано на рис. 4. Подобная зависимость не согласуется с результатами работы [6].

Для выяснения наблюдаемых явлений (рис. 3, 4) необходимо проведение более детальных исследований природы образующихся дефектов.

В результате были выращены преднамеренно не легированные слои GaSb с концентрацией дырок  $8.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  при 77 K ( $2.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  при 300 K) и их подвижностью  $3305 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  при 77 K ( $610 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  при 300 K) при соотношении молярных потоков TMSb/TEGa = 2.

Кристаллическое совершенство полученных слоев оценивалось при помощи рентгеновских измерений, на установке рентгеновской дифракции ДРОН-2 (монокроматор Ge(001)), излучение  $\text{CuK}\alpha$  (0.154 нм), при размере щелей 1 мм (рис. 5). Ширина рентгенодифракционной кривой качания подложки составила  $44''$ , однако ширина кривой качания (FWHM) слоев GaSb, выращенных на этих подложках, составила всего  $18\text{--}38''$ , что указывает на улучшение структурного совершенства выращенных эпитаксиальных слоев по сравнению с подложкой. Отсутствие дополнительных к основному пиков на рентгенодифракционных кривых качания свидетельствует об отсутствии в полученных слоях посторонних включений с концентрацией выше фона.

На рис. 6 представлена зависимость FWHM рентгенодифракционной кривой качания от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa. Видно, что наименьшие значения  $18\text{--}20''$  FWHM были получены для сло-

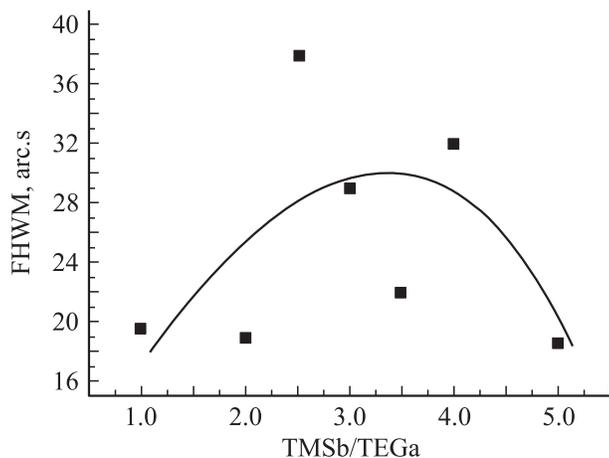


**Рис. 5.** Типичные рентгенодифракционные кривые качания вблизи рефлекса (004) GaSb: 1 — подложка GaSb, 2 — эпитаксиальный слой GaSb L2-1.

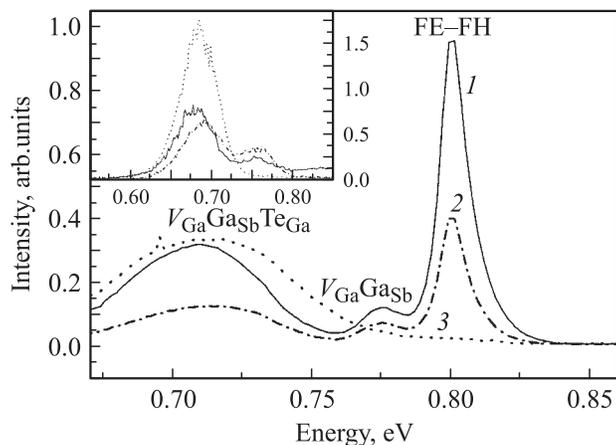
ев, выращенных при соотношении молярных потоков TMSb/TEGa в интервале 1–2 и при 5, а при других соотношениях FWHM увеличивалась до 22–38". Ухудшение структурного качества слоев при росте в диапазоне соотношений TMSb/TEGa 2.5–4 происходило, вероятно, из-за отклонения от стехиометрии.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при температуре жидкого азота (77 К). Возбуждение производилось аргоновым газовым лазером (линия 5145 Å) при плотности мощности  $\sim 200\text{--}300\text{ Вт/см}^2$ , излучение детектировалось с помощью PbS-фоторезистора.

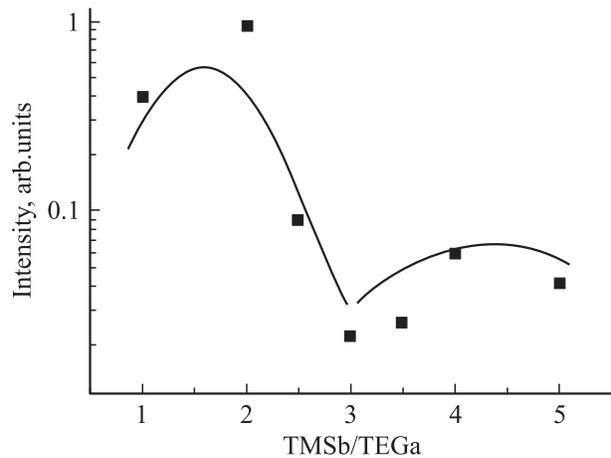
На рис. 7 представлены спектры ФЛ образцов, выращенных на подложках GaSb при соотношениях молярных потоков TMSb/TEGa, равных 1 и 2, а также спектр подложки, легированной Te. В спектре ФЛ подложки наблюдалась одна полоса с энергией 0.71 эВ и полушириной  $\sim 62\text{ мЭВ}$ , обусловленная переходами, связанными с уровнями, образованными в первую очередь примесно-дефектными комплексами  $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}\text{Te}_{\text{Sb}}$  [11]. Могут также наблюдаться переходы, связанные с дважды ионизован-



**Рис. 6.** Зависимость FWHM рентгенодифракционной кривой качания от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa.



**Рис. 7.** Спектры фотолюминесценции подложки (3) и эпитаксиальных слоев (1, 2) при  $T = 77\text{ К}$ . 1 — слой L2-1, TMSb/TEGa = 1, 2 — слой L1-1, TMSb/TEGa = 2.



**Рис. 8.** Зависимость интенсивности полосы межзонной рекомбинации (FE–FH) от соотношения потоков TMSb/TEGa.

ными состояниями вакансии Ga ( $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ ), акцепторные линии и пр. [11,12], которые можно идентифицировать по температурной зависимости спектров ФЛ, однако в данной работе зависимости от температуры не изучались. В спектрах ФЛ слоев можно было выделить три основные полосы: полоса 0.801 эВ (соответствует ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ) GaSb и является результатом рекомбинации между свободными электронами и дырками (FE–FH)), полоса 0.775 эВ (обычно связывается с вакансиями Ga ( $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ ) [11–13], которые играют роль акцепторов в нелегированном материале) и полоса с энергией 0.71 эВ, обусловленная примесно-дефектными комплексами  $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}\text{Te}_{\text{Sb}}$ .

На вставке (рис. 7) видно, что интенсивность полосы с максимумом 0.71 эВ ( $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}\text{Te}_{\text{Sb}}$ ) подложки в 2 раза больше, чем аналогичных полос в эпитаксиальных слоях. Уменьшение интенсивности пиков ( $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}\text{Te}_{\text{Sb}}$ ) в слое свидетельствует, скорее всего, о возможном уменьшении концентрации этих примесно-дефектных комплексов в материале слоя.

На рис. 8 представлена зависимость интенсивности полосы межзонной рекомбинации (FE–FH) от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa. Видно, что интенсивность основного пика ФЛ (по которому косвенно можно судить о качестве материала) уменьшается при увеличении концентрации компонента V группы, что согласуется с данными по измерению подвижности основных носителей. При этом форма спектров и соотношение интенсивностей полос практически не изменяются.

#### 4. Заключение

Исследованы электрофизические свойства эпитаксиальных слоев GaSb, полученных методом газовой эпитаксии из металлорганических соединений. Показано, что морфология и качество поверхности, концентрация свободных носителей и их подвижность зави-

сят от соотношения молярных потоков TMSb/TEGa. Слои с наилучшей морфологией были получены при соотношениях молярных потоков в диапазоне TMSb/TEGa = 1–2.5. Все полученные слои GaSb имели дырочную проводимость, при этом наименьшие значения концентрациями дырок  $8.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при 77 К и  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 300 К (подвижность  $3305 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при 77 К и  $610 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при 300 К) были получены при соотношении TMSb/TEGa = 2 в газовой фазе. Обнаружен „провал“ в значениях подвижности при соотношении потоков TMSb/TEGa  $\approx$  3.

Повышено структурное совершенство полученных эпитаксиальных слоев по сравнению с подложкой (FWHM кривой качания 19–38'' в слоях и 44'' — в подложке). Наименьшие значения FWHM 19–20'' были получены для слоев, выращенных при соотношениях молярных потоков TMSb/TEGa в интервале 1–2 и при 5. При других соотношениях TMSb/TEGa FWHM увеличивалась до 22–38''.

В спектрах ФЛ полученных слоев обнаружено три полосы с энергиями 0.801, 0.775, 0.715 эВ. Полоса 0.801 эВ вызвана межзонной рекомбинацией, полоса 0.775 эВ связывается с вакансиями Ga ( $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$ ), полоса с энергией 0.71 эВ обусловлена примесно-дефектными комплексами  $V_{\text{Ga}}\text{GaSbTeSb}$ . Полуширина спектра ФЛ основной полосы эпитаксиальных слоев составляет 11 мЭВ, а интенсивность примесной полосы (0.710 эВ) подложки в 2 раза больше интенсивности аналогичных пиков эпитаксиальных слоев.

В заключение авторы выражают признательность В.М. Бусову и С.И. Трошкову за помощь в исследовании поверхности эпитаксиальных слоев, В.П. Хвостикову за помощь в проведении экспериментов и обсуждение работы, Е.Ю. Задиранову за помощь в проведении экспериментов, а также М.Н. Мизерову и Л.С. Лунину за поддержку и внимание к данной работе.

Работа выполнена при поддержке Регионального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержана в рамках проекта FULLSPECTRUM Европейской комиссии (Ref. N: SES6-CT-2003-502620) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 05-08-1802-а.

## Список литературы

- [1] V.M. Andreev, C.V. Karlina, A.B. Kazantsev, V.P. Khvostikov, V.D. Rumyantsev, S.V. Sorokina, M.Z. Shvarts. *Proc. IEEE 1st World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion* (Hawaii, 1994) p. 1721.
- [2] G. Stollwerk, O.V. Sulima, A.W. Bett. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **47** (2000).
- [3] В.П. Хвостиков, О.А. Хвостикова, П.Ю. Газарян, М.З. Шварц, В.Д. Румянцев, В.М. Андреев. *ФТП*, **38**, 988 (2004).
- [4] Н.В. Зотова, Н.Д. Ильинская, С.А. Карандашев, Б.А. Матвеев, М.А. Ременный, Н.М. Стусь, А.А. Шленский. *ФТП*, **40**, 356 (2006).
- [5] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V. Kumar. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5821 (1997).
- [6] Т.И. Воронина, Б.Е. Джуртанов, Т.С. Лагунова, М.А. Сиповская, В.В. Шерстнев, Ю.П. Яковлев. *ФТП*, **32**, 278 (1998).
- [7] C.A. Wang, D.A. Shiau, A. Lin. *J. Cryst. Growth*, **261**, 385 (2004).
- [8] T.F. Kuech. *Proc. IEEE*, **80** (10), 1609 (1992).
- [9] C.A. Wang, S. Salim, K.F. Jensen, A.C. Jones. *J. Cryst. Growth*, **170**, 55 (1997).
- [10] A. Subekti, E.M. Goldys, T.L. Tansley. *J. Phys. Chem. Sol.*, **61**, 537 (2000).
- [11] M.C. Wu, C.C. Chen. *J. Appl. Phys.*, **73** (12), 8495 (1993).
- [12] M.C. Wu, C.C. Chen. *J. Appl. Phys.*, **72** (9), 4275 (1992).
- [13] E.T.R. Chidley, S.K. Haywood, A.B. Henriques, N.J. Mason, R.J. Nicolas, P.J. Walker. *Semicond. Sci. Technol.*, **6**, 45 (1991).

Редактор Л.В. Беляков

## Properties of gallium antimonide epitaxial layers grown by MOCVD method

R. Levin\*, A. Vlasov, N. Zotova, B. Matveev, B. Pushnyi, V. Andreev

Ioffe Physico-Technical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* Volgodonsk Institute  
of South-Russian State Technical University,  
347340 Volgodonsk, Russia

**Abstract** Electrophysical properties of GaSb layers grown by MOCVD epitaxy under different conditions are investigated. It is shown that the surface morphology, free carrier concentration and mobility of the grown layers are tightly bound with the TMSb/TEGa ratio. Structural and photoluminescent properties at 77 K are analyzed. Dependencies of the growth rate, free carrier concentration and mobility on the TMSb/TEGa ratio are obtained. An obvious drop in mobility is observed for the TMSb/TEGa ratio of  $\sim$  3.