

# Объемное антистоксово вторичное излучение в фосфиде галлия при температуре 4.2 К

© В.С. Горелик, А.Л. Карузский, П.П. Свербиль

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 17 сентября 2001 г.  
В окончательной редакции 9 января 2002 г.)

Выполнены исследования вторичного излучения (фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света) в монокристаллах фосфида галлия при гелиевых температурах. Впервые установлено, что при возбуждении спектров вторичного излучения непрерывным маломощным гелий-неоновым лазером, линия генерации которого находится в области прозрачности фосфида галлия, наблюдается антистоксова фотолюминесценция из объема образца, обусловленная межзонной, а также примесной рекомбинацией. Полученные результаты открывают возможность для проведения качественного и количественного анализа примесей, присутствующих внутри объема полупроводника, на основе регистрации спектров объемной антистоксовой фотолюминесценции при низких температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-17452) и ГНП ПТУМНЭ (02.04.4.2.15Э37).

Если энергия квантов возбуждающего излучения  $E_0$  больше ширины запрещенной зоны полупроводника, то вторичное излучение возникает лишь в тонком приповерхностном слое исследуемого материала. Соответственно анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния (КР) в этом случае дает информацию об электронном и колебательном спектрах лишь тонкого приповерхностного слоя полупроводника.

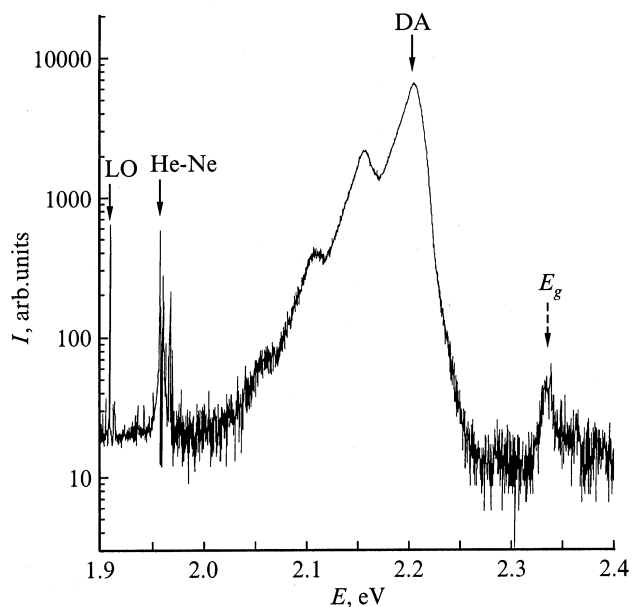
В данной работе ставилась задача исследовать при низких температурах характеристики антистоксова вторичного излучения в кристаллах фосфида галлия, возбуждаемого лазерным источником, энергия квантов которого не превышала ширины запрещенной зоны  $E_g$  GaP (фотовозбуждение носителей происходило в объеме кристалла).

## 1. Методика эксперимента

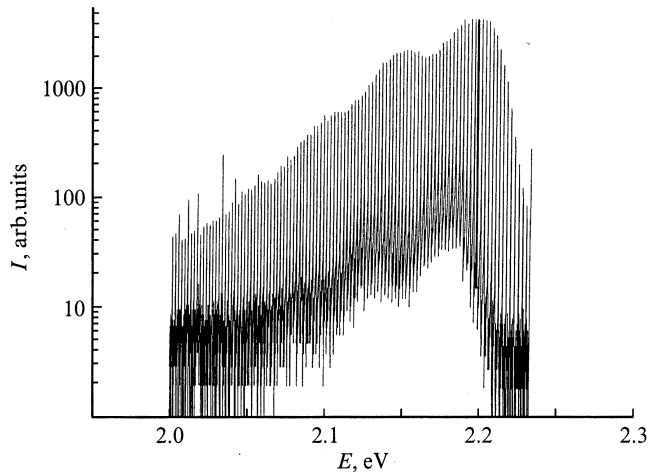
Были выполнены исследования спектров ФЛ и КР монокристаллических образцов фосфида галлия с ориентацией поверхности (100), выращенных без специального введения примесей. Спектры регистрировались на автоматизированном спектрометре ДФС-24 [1] с шириной аппаратной функции  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ . В процессе измерений образец находился в жидком гелии (при температуре  $T = 4.2 \text{ K}$ ) в оптическом гелиевом криостате. Вторичное излучение возбуждалось гелий-неоновым лазером с длиной волны  $632.8 \text{ nm}$  и мощностью  $5 \text{ mW}$  и аргоновым лазером с длинами волн генерации  $488.0$  и  $476.5 \text{ nm}$  мощностью около  $20$  и  $5 \text{ mW}$  соответственно. Для измерения спектров отражения применялась галогенная лампа накаливания мощностью  $40 \text{ W}$ .

## 2. Результаты исследований

Исследовались спектры фотолюминесценции и КР фосфида галлия в стоксовой и антистоксовой областях. Впервые при возбуждении спектров вторичного излучения непрерывным гелий-неоновым лазером относительно малой мощности обнаружено, что при температуре  $4.2 \text{ K}$  наблюдается антистоксова фотолюми-



**Рис. 1.** Спектр вторичного излучения в стоксовой и антистоксовой области в кристалле фосфида галлия ориентации (100) при  $T = 4.2 \text{ K}$ . Возбуждение гелий-неоновым лазером ( $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ ,  $E_0 = 1.96 \text{ eV}$ ) в диапазоне  $1.9\text{--}2.4 \text{ eV}$ ; DA — положение максимума интенсивности донорно-акцепторной рекомбинации, штриховая стрелка справа соответствует межзонной рекомбинации.



**Рис. 2.** Изменение интенсивности АФЛ в GaP при  $T = 4.2$  К при одновременном сканировании по спектру и циклическом возбуждении гелий-неоновым лазером (одна секунда — освещение, две секунды — затемнение). Стрелками отмечены положения максимумов послесвечения АФЛ с нулевой и двухсекундной задержками.

несценция (АФЛ), интенсивность которой существенно превышает интенсивность стоксова вторичного излучения (рис. 1). При переходе от температуры жидкого гелия к температуре жидкого азота АФЛ практически исчезает. В спектре АФЛ доминирует широкая полоса с максимумом вблизи 2.2 eV. Кроме нее наблюдается небольшой широкий пик межзонной АФЛ с максимумом в области энергии ширины запрещенной зоны  $E_g = 2.338$  eV [2]. Слабые узкие линии, заметные в спектре вблизи возбуждающей линии He-Ne-лазера, не связаны с фосфидом галлия и обусловлены спонтанным излучением газового разряда в лазере. В доминирующей широкой полосе АФЛ при температуре жидкого гелия присутствуют несколько повторений со сдвигом 50 meV, близким к энергии LO-фонона в точке Г зоны Бриллюэна, наблюдаемого в стоксовой области спектра КР (обозначен стрелкой на этом рисунке). Аналогичная широкая модулированная фонными повторениями полоса при возбуждении GaP пучком электронов и последующей рекомбинации донорно-акцепторных (D-A) пар наблюдалась ранее в [3].

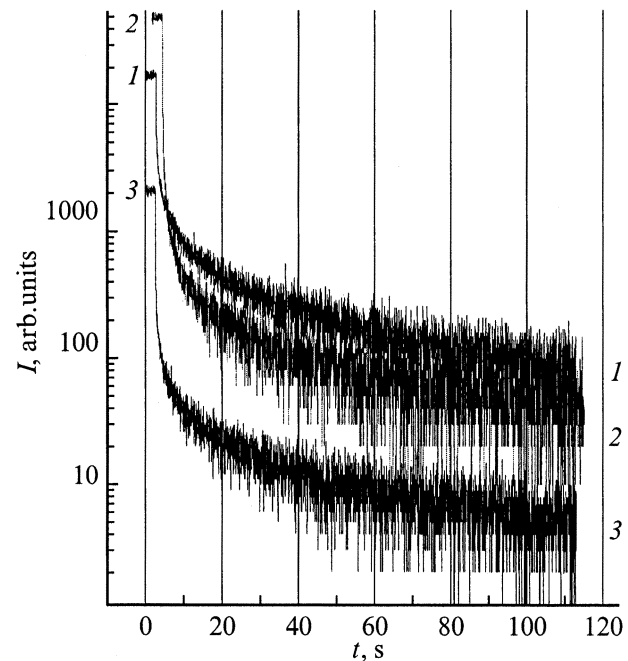
Рис. 2 представляет комбинированные спектрально-временные характеристики изменения интенсивности АФЛ, полученные при периодическом прерывании возбуждающего светового пучка (одна секунда — освещение, две секунды — затемнение). При этом решетки спектрометра осуществляли сканирование по спектру с постоянной скоростью. Таким образом, верхняя огибающая спектра на рис. 2 аналогична кривой, приведенной на рис. 1, а нижняя огибающая соответствует распределению интенсивности послесвечения АФЛ при времени задержки 2 с после выключения возбуждения. При увеличении времени задержки наблюдается сдвиг

спектрального положения максимума линии (указан стрелками) в сторону меньших энергий.

Более подробно кинетика спада АФЛ после выключения возбуждающего лазерного пучка показана на рис. 3 для трех значений энергии АФЛ: 2.2 и 2.15 eV (максимум АФЛ и его первое LO-фонное повторение) и в промежутке между этими максимумами при 2.175 eV. Как видно из этого рисунка, время уменьшения интенсивности АФЛ в 100 раз от стационарного значения составляет:  $\sim 5$  s при  $E = 2.2$  eV,  $\sim 20$  s при  $E = 2.15$  eV и при  $E = 2.175$  eV более 60 s. Эти зависимости также указывают на сдвиг максимума линии с задержкой в сторону меньших энергий. Отметим, что видимое глазом послесвечение в GaP при гелиевой температуре длится более минуты.

Рис. 4 показывает изменение спектров АФЛ с увеличением интенсивности возбуждения гелий-неоновым лазером (кривые 1, 2), а также аналогичных спектров ФЛ с увеличением энергии  $E_0$  возбуждающего кванта выше ширины запрещенной зоны  $E_g = 2.338$  eV (кривые 3, 4). Как видно из этого рисунка, с увеличением энергии возбуждающего кванта наблюдается систематический сдвиг основного максимума (показан стрелкой) в сторону более высоких энергий.

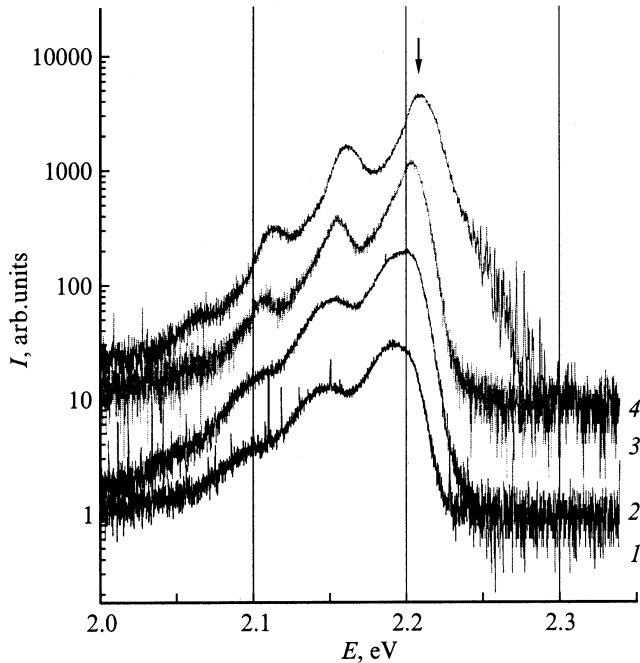
Кроме того, на наиболее интенсивном спектре ФЛ (кривая 4 на рис. 4) появляются серии узких линий в интервале 2.24–2.30 eV. Рис. 5 более подробно иллюстрирует присутствие резких пиков фотолуминесценции в диапазоне 2.24–2.32 eV, которые в соответствии с



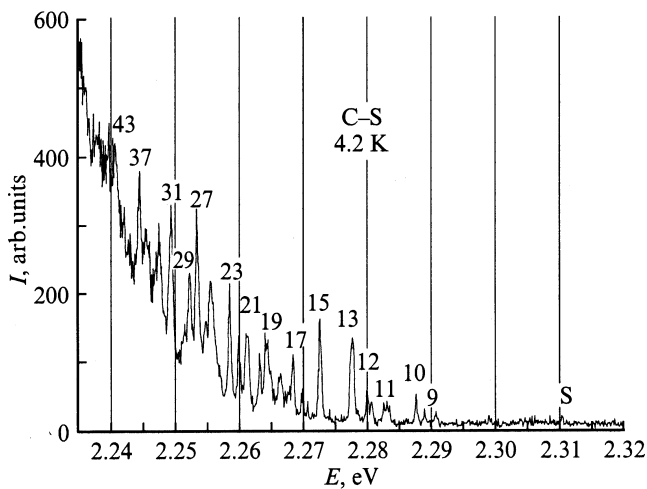
**Рис. 3.** Кинетика спада АФЛ в GaP при  $T = 4.2$  К при трех различных энергиях  $E$  после выключения возбуждающего излучения ( $E_0 = 1.96$  eV).  $E$ , eV: 1 — 2.175, 2 — 2.2, 3 — 2.15. Кривая 3 смещена вниз по вертикали на один порядок для наглядности.

литературными данными [2] следует отнести к примесным центрам типа близкорасположенных донорно-акцепторных пар S–C.

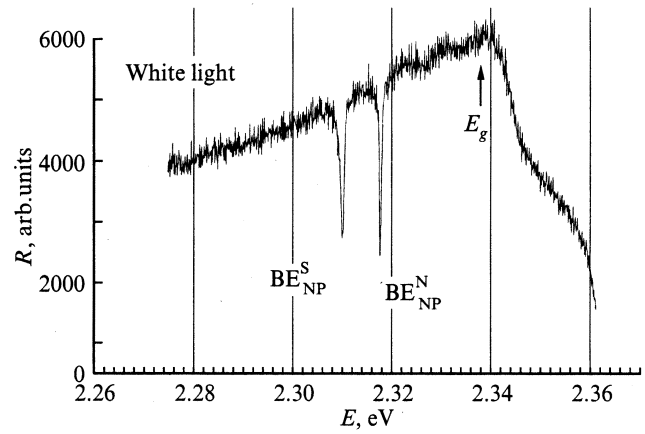
В спектре ФЛ (рис. 5) наблюдается слабая бесфононная линия экситона, связанного на доноре S (2.310 eV). В спектре отражения (рис. 6) кроме пика экситона, связанного на нейтральном доноре S, виден еще более интенсивный пик 2.318 eV, обусловленный бесфононным



**Рис. 4.** Спектры АФЛ и ФЛ в GaP при  $T = 4.2$  К при различном возбуждении  $E_0$ .  $E_0$ , eV: 1 — 1.96 (мощность 0.6 mW), 2 — 1.96 (мощность 5 mW), 3 — 2.54, 4 — 2.6.



**Рис. 5.** Спектр донорно-акцепторной рекомбинации в GaP при  $T = 4.2$  К в диапазоне 2.23–2.32 eV. Числа возле пиков, согласно [2], соответствуют номерам оболочек подрешеток доноров S и акцепторов C, справа отмечен (S) слабый пик связанного на сере экситона.



**Рис. 6.** Спектр отражения GaP при  $T = 4.2$  К.  $E_g$  — край зоны,  $BE_{NP}^S$  — бесфононная линия экситона, связанного на сере,  $BE_{NP}^N$  — бесфононная линия экситона, связанного на азоте.

переходом экситона, связанного на нейтральном изоэлектронном центре — примеси азота [2–7].

### 3. Обсуждение результатов

3.1. Анализ примесей в объеме кристалла по спектрам антистоксовой фотолуминесценции. Спектральное положение и кинетика наблюдавшегося спектра, представленные на рис. 1–3, указывают на то, что доминирующая полоса АФЛ из объема кристалла GaP обусловлена донорно-акцепторной рекомбинацией [2,3]. Из рис. 2 следует что через 2 s после перекрытия пучка гелий-неонового лазера (нижняя опирающаяся кривая) максимум спектра (показан стрелками) сдвигается в сторону меньших энергий. Данный факт можно объяснить тем, что с увеличением времени задержки рекомбинируют более долгоживущие далекие электронно-дырочные пары, кулоновская энергия связи которых соответственно уменьшается, и энергия кванта бесфононной излучательной рекомбинации может быть представлена выражением [2,3]

$$E(r) = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (1)$$

где  $E_A$  и  $E_D$  — энергии ионизации невзаимодействующих донора и акцептора,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость кристалла,  $r$  — расстояние между донором и акцептором.

Увеличение времени жизни рекомбинации с ростом расстояния между акцептором и донором объясняются и кинетические зависимости интенсивности в различных точках спектра D–A-полосы АФЛ, представленные на рис. 3. Интенсивность бесфононной рекомбинации электронов и дырок на D–A-парах, расположенных на наиболее вероятных расстояниях и излучающих в области максимума D–A-полосы (кривая 2 на рис. 3 для  $E = 2.2$  eV), спадает в 100 раз за 5 s. Интенсивность

бесфононной рекомбинации более удаленных D–A-пар с энергией  $E = 2.175 \text{ eV}$  (кривая 1) спадает медленнее: в 100 раз за минуту. Немонотонность увеличения времени такого же спада с ростом энергии (на кривой 3 для  $E = 2.15 \text{ eV}$  оно равно 20 s) обусловлена вкладом первого LO-фононного повторения максимума полосы.

Сдвиг максимума полосы D–A-рекомбинации с увеличением интенсивности возбуждения АФЛ и с увеличением энергии  $E_0$  возбуждающего кванта выше ширины запрещенной зоны (рис. 4) соответствует рекомбинации менее удаленных электронов и дырок. При возбуждении квантами с энергией 2.54–2.6 eV свет поглощается в субмикронном приповерхностном слое, что приводит к высокой концентрации носителей и малому среднему расстоянию между ними. В отличие от приповерхностного возбуждения при энергии возбуждения  $E_0 = 1.96 \text{ eV}$  рекомбинация осуществляется из всего освещенного объема полупроводника. При снижении интенсивности гелий-неонового лазера максимум интенсивности АФЛ смещается в область меньших энергий (кривые 2, 1 на рис. 4) из-за уменьшения концентрации возбужденных носителей.

Спектральное положение широкой полосы D–A АФЛ (рис. 1, 2, 4) и характерных узких пиков от близко расположенных донорно-акцепторных пар (рис. 6) указывает на то, что основной донорной примесью в объеме исследованных образцов является сера, а основным акцептором служит углерод [2]. Это подтверждается и тем, что в спектре ФЛ на рис. 5 наблюдается экситон, связанный на сере. Наблюдаемый спектр по своей форме близок к спектру люминесценции, наблюдавшейся в [2] и соответствующей концентрации серы  $\geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Из спектра отражения (рис. 6) следует, что образцы содержат также заметную концентрацию ( $\geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) изоэлектронной примеси азота.

3.2. О возможном механизме возбуждения антистоксовой фотолюминесценции. Наблюдавшаяся ранее АФЛ в фосфиде галлия при температуре жидкого гелия [4–7] возбуждалась мощными ( $\geq 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ ) импульсами лазерного источника и имела характерную для двухфотонного возбуждения квадратичную зависимость интенсивности АФЛ от мощности возбуждения. Как показали наши измерения, спектральная интенсивность АФЛ в стационарных условиях линейно растет с увеличением интенсивности возбуждения от 0.05 до 5 mW (см., например, данные, представленные на рис. 4). Линейная зависимость свидетельствует о том, что процесс возбуждения АФЛ при относительно малой мощности возбуждающего гелий-неонового лазера носит ступенчатый, а не двухфотонный характер. По-видимому, на первом этапе при освещении кристалла в области прозрачности возбуждаются примесные центры, характеризующиеся глубокими уровнями энергии в запрещенной зоне, большими временами жизни и принципиальной возможностью существования в нескольких зарядовых состояниях. Примером таких центров в фосфиде галлия могут служить донорно-акцепторные

пары или комплексы с участием кислорода или меди и, вероятно, изоэлектронная примесь азота. Процесс возбуждения можно рассматривать как поглощение кванта света таким центром в кристалле с последующим формированием локализованного поляритона верхней поляритонной ветви вблизи центра зоны Бриллюэна, характеризующегося аномально низкой фазовой скоростью ( $k \rightarrow 0$ ). При нагревании кристалла происходит быстрая поляритон-фононная релаксация возбужденного состояния. В рассматриваемом нами случае низких температур такой поляритон оказывается долгоживущим. Под действием возбуждающего излучения может происходить дальнейшее возбуждение обсуждаемого центра, сопровождающееся образованием свободного носителя и последующей его рекомбинацией.

На рис. 1 обнаруживается полоса излучения, соответствующая межзонному переходу ( $E = E_g$ ). При этом экситонного излучения практически не наблюдается, что можно объяснить следующим образом. В случае обычного приповерхностного возбуждения ФЛ квантами с энергией, большей ширины запрещенной зоны, сильное поглощение возбуждающего излучения приводит к высокой концентрации электронно-дырочных пар, достаточной для нейтрализации заряженных примесей и образования экситонов. Напротив, при фотовозбуждении излучением в области прозрачности образца в условиях гелиевых температур поглощение света и концентрация неравновесных носителей малы, что приводит к достаточно высокой концентрации заряженных состояний типа донорных и акцепторных ионов. Концентрация „замороженной“ плазмы из таких заряженных состояний оказывается способной [8,9] воспрепятствовать образованию характеризующихся относительно большим боровским радиусом экситонов. В результате не связанные на донорах и акцепторах неравновесные носители находятся в состоянии плазмы свободных носителей и обуславливают линию межзонной АФЛ на рис. 1.

Таким образом, установлено, что при облучении кристалла фосфида галлия при  $T = 4.2 \text{ K}$  гелий-неоновым лазером в области прозрачности данного материала в объеме образца происходит электронное возбуждение долгоживущих локализованных примесных центров и образование дырок в валентной зоне. На следующем этапе под действием света электроны с примесных центров переходят в зону проводимости. В дальнейшем происходит электронно-дырочная рекомбинация.

Наблюдаемые при этом спектры объемной АФЛ позволяют получить информацию о примесных центрах, присутствующих в объеме полупроводникового материала. Выполнен анализ примесей в объеме исследованных кристаллов фосфида галлия. Такой результат может быть использован в дальнейшем для мониторинга примесных состояний в реальных полупроводниковых кристаллах, а также для совершенствования технологии получения сверхчистых полупроводниковых материалов.

Кроме того, ступенчатое возбуждение свободных носителей в области лазерного луча в кристалле открывает возможности для создания фотостимулированной проводимости в объеме полупроводника в условиях, когда длина волны возбуждающего излучения больше длины волны „красной границы“ фотопроводимости.

Авторы благодарят А.Э. Юновича, А.И. Гуткина за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] А.Л. Карузский, А.В. Квит, В.Н. Мурзин, Ю.А. Митягин, А.В. Пересторонин, Ю.А. Алещенко, Н.Н. Мельник. Микроэлектроника **25**, 1, 13 (1996).
- [2] А.Э. Юнович. В сб.: Излучательная рекомбинация в полупроводниках / Под ред. Я.Е. Покровского. Наука, М. (1972). С. 273.
- [3] D.C. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak. Phys. Rev. **140**, 1A, A202 (1965).
- [4] Б.М. Ашкинадзе, И.П. Крецу, С.Л. Пышкин, С.М. Рывкин, И.Д. Ярошецкий. ФТТ **10**, 12, 3681 (1968).
- [5] Б.М. Ашкинадзе, И.П. Крецу, С.Л. Пышкин, И.Д. Ярошецкий. ФТП **2**, 10, 1511 (1968).
- [6] Б.М. Ашкинадзе, А.И. Бобрышева, Е.В. Витиу, В.А. Коварский, А.В. Леляков, С.А. Москаленко, С.Л. Пышкин, С.И. Радауцан. Труды IX Межд. конф. по физ. полупр. Т. 1. М. (1968). С. 200.
- [7] Б.М. Ашкинадзе, С.М. Рывкин, И.Д. Ярошецкий. ФТП **3**, 4, 535 (1969).
- [8] Б.Г. Журкин, А.Л. Карузский, В.А. Фрадков. В сб.: Оптически возбужденные полупроводники при низких и сверхнизких температурах / Гл. ред. Н.Г. Басов. Труды Физического института им. П.Н. Лебедева АН СССР. Т. 188. Наука, М. (1988). С. 178.
- [9] M. Chiba, V.A. Fradkov, A.L. Karuzskii, A.V. Perestoronin, V.G. Zhurkin. Physica B: Condens. Matter **302–303**, 408 (2001).