

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕЛЕГИРОВАННОГО ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПРИ ИЗБЫТОЧНОМ ДАВЛЕНИИ ПАРОВ МЫШЬЯКА

Чао Чень, В. А. Быковский,¹ М. И. Тарасик²

Сямьньский университет, 361005, Сямьнь, Китайская народная республика
 1 Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов, 220115, Минск, Беларусь
 2 Белорусский государственный университет, 220050, Минск, Беларусь
 (Получена 31 мая 1993 г. Принята к печати 31 мая 1993 г.)

Исследована низкотемпературная фотолюминесценция ($T = 4.2$ К) нелегированного полуизолирующего GaAs, выращенного при низком давлении и термообработанного ($T = 950$ °С, $t = 5$ ч) при контролируемом давлении паров мышьяка. Получены зависимости интенсивности полос и линий люминесценции с участием акцепторов углерода и глубоких акцепторов $E_a = 68$ мэВ от давления паров мышьяка. Анализ результатов с использованием квазикимических реакций комплексобразования при отжиге позволил интерпретировать глубокий акцептор как двойную вакансию галлия (V_{Ga})₂.

Полуизолирующие, специально не легированные глубокими примесями монокристаллы GaAs являются практическим материалом, используемым при создании интегральных схем и приборов. Экспериментальные исследования показывают, что, используя термическую обработку таких кристаллов, можно улучшить электрофизические параметры и добиться лучшей однородности слитков [1, 2]. В результате изменения концентрации и перестройки собственных дефектов и примесных центров в материале под действием внешних воздействий происходит изменение макроскопических параметров. В полуизолирующем (ПИ) GaAs, выращенном методом Чохральского при низком давлении инертного газа, основными собственными дефектами являются вакансии галлия V_{Ga} и глубокий центр $EL2$ [1]. Мелкие примесные центры обусловлены остаточными донорами кремния Si_{Ga} и акцепторами углерода C_{As} [1]. Свойства ПИ GaAs определяются взаимодействием собственных дефектов и мелких остаточных примесей. В настоящей работе представлены результаты исследования спектров фотолюминесценции кристаллов ПИ GaAs после термообработки при контролируемом давлении паров As_2 . Проведен анализ зависимостей интенсивности ряда линий и полос люминесценции от условий обработки и установлены оптимальные режимы отжига кристаллов.

Объекты исследований и методика эксперимента

Исследуемые монокристаллы полуизолирующего специально не легированного мелкими и глубокими примесями n -GaAs были получены методом Чохральского на усовершенствованной установке низкого давления типа ТДК-40 в Шанхайском металлургическом институте АН КНР. Чистота источников сырья составляла $6N$ для Ga, As и $5N$ для флюса B_2O_3 . Кристаллы растили в тиглях из пиролитического BN из жидкого расплава GaAs под слоем флюса

в атмосфере азота при $P = 2-2.5$ атм. Скорость роста кристаллов составляла ~ 6 мм/ч, охлаждения -60 °C/ч при диаметре слитка 50 ± 3 мм. Стехиометрическое соотношение составляло $[As]/\{[Ga] + [As]\} = 0.498$. Выращенные кристаллы n -типа характеризуются удельным сопротивлением $\rho = 10^7-10^8$ Ом·см, холловской подвижностью $\mu = (3-7) \cdot 10^3$ см²/(В·с) и плотностью дислокаций $N_D \sim 4 \cdot 10^4$ см⁻².

Отжиг образцов осуществлялся в запаянной кварцевой ампуле в двухзонной печи. Давление паров мышьяка определялось температурой холодной зоны, где находился источник As. Термообработка проводилась в течение 5 ч при $T = 950$ °C.

Электрофизические параметры образцов определялись из измерения эффекта Холла. Для определения концентрации глубокого центра $EL2$ исследовалось оптическое поглощение при $\lambda = 1.06$ мкм и $T = 80$ К. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) в спектральном диапазоне 1.05—1.55 эВ исследовались при $T = 4.2$ К с использованием дифракционного спектрометра и охлаждаемого фотоэлектронного умножителя. Возбуждение образцов осуществлялось светом Хе-лампы высокого давления с использованием фильтров при плотности мощности возбуждения до 2 Вт/см². Основные параметры исследованных образцов приведены в таблице.

Параметры образцов термообработанного ПИ GaAs

P_{As_2} , атм	$\rho \cdot 10^{-7}$, Ом·см	μ , см ² /(В·с)	$n \cdot 10^8$, см ⁻³	$N_{EL2} \cdot 10^{-16}$, см ⁻³
0	1.8	4900	7.09	1.6
1.3	7.2	4300	2.02	3.0
4.9	5.98	4740	2.21	2.3
6.9	5.83	4860	2.21	1.5

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ образцов, термообработанных при различных давлениях паров As_2 , представлены на рис. 1. Основными по интенсивности в спектрах ФЛ образцов, термообработанных при отсутствии навески As_2 ($P_{As_2} \approx 0$), являются полосы примесных ($e-A^0$) и межпримесных (D^0-A^0) переходов в области энергий 1.480—1.498 эВ. Энергетическое положение этих полос (рис. 1, *b, d*) позволяет идентифицировать остаточные акцепторы с атомами углерода в узлах мышьяка C_{As} [3]. В низкоэнергетической области присутствует полоса излучения 1.363 эВ, обусловленная глубокими акцепторами меди Cu_{Ga} (рис. 1, *a, c*). В области экситонных переходов 1.500—1.517 эВ наблюдаются линии свободного экситона X и экситонов, связанных на мелких остаточных донорах (D^0, X) и акцепторах (A^0, X) (рис. 1, *b, d*). Все эти полосы и линии излучения (за исключением полосы меди) характерны для совершенных ПИ кристаллов GaAs, выращенных методом Чохральского под слоем флюса. Для представленных здесь образцов, кроме того, проявляются нетрадиционные линии 1.5099 ($X1$), 1.5077 эВ ($X2$) и полоса излучения 1.452 эВ (A_1) (рис. 1, *b, d*). Аналогичные полосы наблюдались в [4] при исследовании влияния термического отжига и закалки на циклирование электрофизических параметров (ρ, n) GaAs, полученного методом Чохральского при низком давлении. Детальная структура этого излучения приведена на рис. 1, *b*.

Энергетическое положение 1.452 эВ наблюдаемой нами полосы A_1 соответствует рассчитанному в [4] примесному переходу ($e-A_1$). Проявление этого перехода в наших спектрах ФЛ, а не межпримесного (D^0-A_1), как в [4], возможно, связано с более высоким уровнем возбуждения ~ 2 Вт·см⁻². Это позволяет интерпретировать полосу $A_1-1.452$ эВ как переход через акцеп-

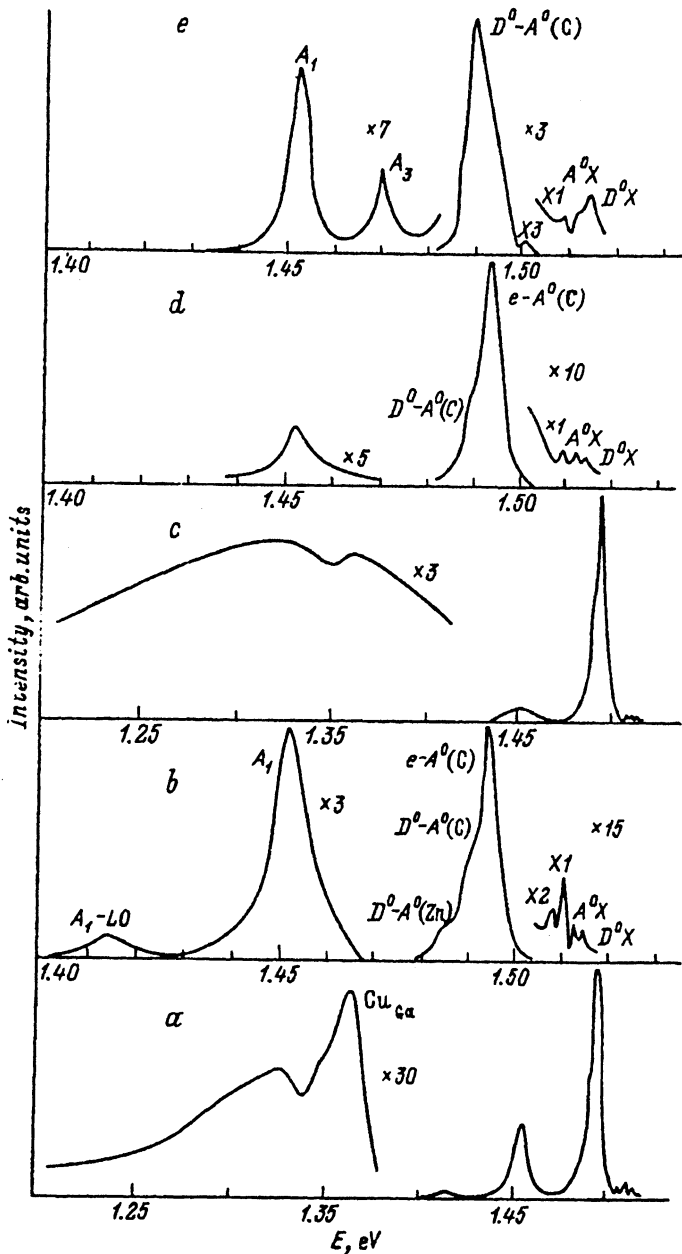


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции при $T = 4.2$ К образцов термообработанного ПИ GaAs. $T_{ann} = 950$ °C, $t = 5$ ч.

торный уровень и определить $E_a = 68$ мэВ. Энергетическое положение и полуширина линий X1, X2 позволяют связать их с рекомбинацией экситонов, связанных на глубоких акцепторах. Линии X1, X2 неплохо соответствуют эмпирической зависимости энергии излучательного перехода от глубины залегания акцептора (рис. 2).

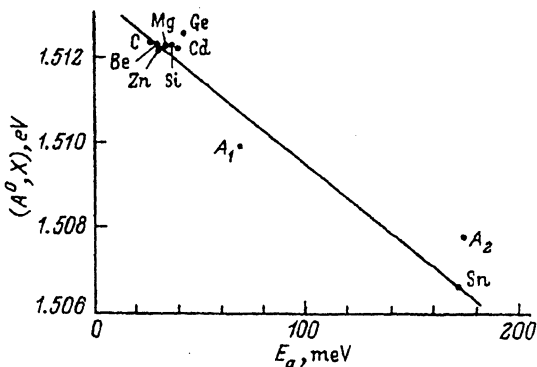
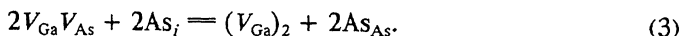
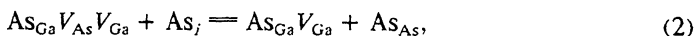
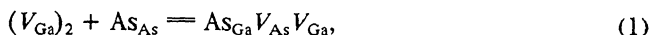


Рис. 2. Эмпирическая зависимость энергии излучательных переходов экситонов, связанных на акцепторах в GaAs, от глубины залегания акцепторов. Энергии переходов (A^0, X) для мелких акцепторов взяты из [3]. Энергии переходов $X1, X2$ и энергии ионизации акцепторов взяты из [4] и данной работы.

Термообработка образцов при избыточном давлении паров As_2 приводит к изменению интенсивности ряда полос и линий излучения. На рис. 3 представлены зависимости интенсивности полос примесных переходов ($e-A^0$) с участием акцепторов углерода, полосы A_1 и линии $X1$ от давления паров As_2 . Несмотря на то что до сих пор нет единого мнения о структуре центра $EL2$, достоверно, однако, что в его состав входит As_{Ga} [5]. Предположив, что $EL2 - As_{Ga}V_{As}V_{Ga}$, можно хорошо объяснить многие экспериментальные результаты. Подробный анализ реакций, протекающих при термообработке полуизолирующего GaAs, представлен в [6]. Рассмотрим квазихимические реакции комплексообразования, протекающие в образцах ПИ GaAs при отжиге в атмосфере As_2 с учетом того, что по условиям роста в кристаллах присутствует высокая концентрация вакансий галлия V_{Ga}



Зависимость N_{EL2} от P_{As_2} , рассчитанная согласно приведенным выше соотношениям, представлена на рис. 3, а, где точками изображены экспериментальные результаты. Как видно, теоретическая зависимость достаточно хорошо согласуется с экспериментальной и максимум N_{EL2} наблюдается при $P_{As_2} \approx 1$ атм.

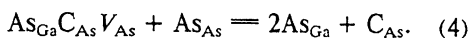
Используя соотношения (1)–(3), можно объяснить зависимость интенсивности полос A_1 и $X1$ от величины P_{As_2} (рис. 3, b, d) в предположении, что акцептор, через который в обоих случаях осуществляется рекомбинация, — двойная вакансия галлия $(V_{Ga})_2$. На первоначальном этапе ($P_{As_2} = 1$ атм) идет реакция (1) с образованием глубоких центров $(As_{Ga}V_{As}V_{Ga})$ вследствие чего уменьшается концентрация $(V_{Ga})_2$ и соответственно интенсивность полос 1.452 и 1.5099 эВ. При этом максимальное значение концентрации N_{EL2} соответствует минимальной интенсивности исследуемых полос. Далее, с увеличением P_{As_2} осуществляются реакции (2) и (3) в результате чего уменьшается концентрация

Рис. 3. Зависимость концентрации центров $EL2$ и интенсивности полос и линий излучения от давления паров мышьяка.

$a - EL2$, $b - A_1$ (1.452 эВ), $c - XI$ (1.5099 эВ), $d - e - A^0$ (C) (1.494 эВ).

группы $EL2$ и снова образуется комплекс $(V_{Ga})_2$. Очевидно, в области $P_{As_2} = 2 \div 5$ атм процессы (1) и (3) компенсируют друг друга и в зависимости интенсивности полос от P_{As_2} практически наблюдается плато, а при $P_{As_2} > 5$ атм процесс (3) превалирует и заметен рост интенсивности полос.

Зависимость интенсивности полосы ($e - A^0$) — 1.494 эВ от величины P_{As_2} (рис. 3, d) определяет концентрация остаточных акцепторов C_{As} , которая изменяется в образце согласно схеме, предложенной в [7, 8]. При относительно небольших давлениях ($P_{As_2} < 1.5$ атм) As_{As} взаимодействует с дефектами $As_{Ga}C_{As}V_{As}$ ($ETX-2$ группой $EL2$)



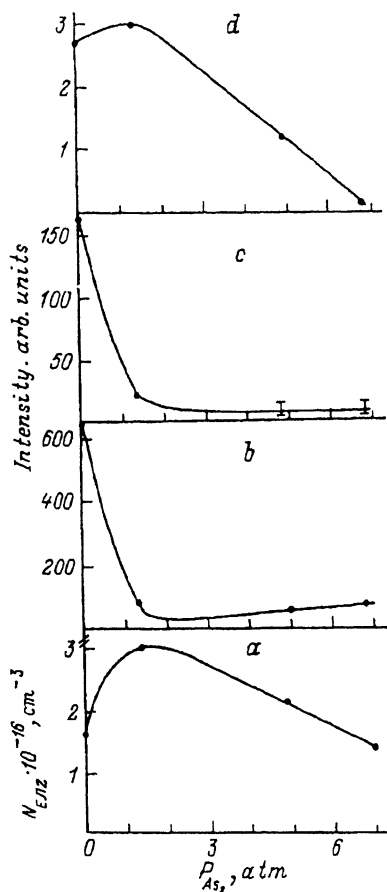
В результате взаимодействия образуется C_{As} , увеличивающий интенсивность полосы 1.494 эВ. При $P_{As_2} > 1.5$ атм возрастает концентрация междоузельного мышьяка As_i , который вытесняет углерод в узлах мышьяка C_{As} в междоузлия C_i и занимает свое место в решетке



Такой процесс приводит к уменьшению концентрации оптически активного углерода, а это в свою очередь — к уменьшению интенсивности наблюдаемой полосы, что видно экспериментально.

О влиянии давления паров мышьяка на концентрацию и перестройку глубоких акцепторов указывают появление новой полосы $A_3 - 1.470$ эВ и линии $X3 - 1.5005$ эВ после термообработки при $P_{As_2} = 6.9$ атм (рис. 1, e). Полосу A_3 можно объяснить переходом на акцептор с $E_a = 50$ мэВ.

Таким образом, из приведенных результатов следует, что зависимость интенсивностей линий и полос люминесценции полупроводящего не легированного GaAs от давления паров мышьяка объясняется квазихимическими реакциями, протекающими в объеме полупроводника при термообработке. При этом экспериментальные результаты для полос 1.494, 1.452 и 1.5099 эВ хорошо коррелируют с предложенной схемой реакций, если мелкий акцептор — C_{As} , а для полос A_1 и XI рекомбинация осуществляется на глубоком акцепторе $E_a = 68$ мэВ, представляющем двойную вакансию галлия $(V_{Ga})_2$.



В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Мо Пэйгэнь и У. Цзюй за выращенные ими кристаллы и любезно предоставленные для исследований образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский, Л. Н. Шершакова. Изв. вузов. Физика, № 10, 5 (1983).
- [2] Chen Chao, Guo Denghui, Mo Peigen, Wu Ju, Zhang Shenghao, Harry E. Ruda, Zhuang Weihua. Study on the Surface photovoltage spectrum of SI-GaAs. VII Conf. on Semi-Insulating III—V — Materials. Ixtapa, Mexico (1992).
- [3] D. I. Ashen, P. J. Dean, D. T. J. Hurle, J. B. Mallin, A. M. White, P. D. Greene. J. Phys. Chem. Sol., 36, 1041 (1975).
- [4] P. W. Yu, D. Cr. Look, W. Fond. J. Appl. Phys., 562, 2960 (1987).
- [5] Zou Yuanxi. 1982 Gallium Arsenide and Related Compounds (Inst. Phys. Conf. Ser. N 63), 185 (1981).
- [6] Wu Ju, Zou Yuanxi, Mo Peigen. Mater. Lett., 5, 29 (1986).
- [7] M. Tanguchi, T. Ikowa. J. Appl. Phys., 54, 6448 (1983).
- [8] Zou Yuanxi. Research and Progress of SSR, 7, 319 (1987).

Редактор В. В. Чалдышев
