

©1995 г.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ GaAs

А. Г. Дмитриев

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195231, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 26 июля 1994 г. Принята к печати 2 августа 1994 г.)

Значительные расхождения (до нескольких мэВ) между экспериментальными значениями ширины запрещенной зоны и рассчитанными по формуле Варшни $E_g(T) = E_g(0) + \alpha T^2/(T + \theta)$ с эмпирическими параметрами Турмонда [$E_g(0) = 1.519$ эВ, $\alpha = 5.4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, $\theta = 204$ К] заставили прибегнуть к ревизии последних.

При сопоставлении обычно используемых для определения E_g методов (1) по краю фундаментального поглощения при $h\nu > E_g$ и 2) по положению экситонных линий в спектрах поглощения или излучения) отмечено, что без привлечения дополнительных предположений E_g может быть найдено только по краю фундаментального поглощения, так как в теоретическую модель этого явления E_g входит как параметр.

В противоположность этому экситонные методы требуют дополнительных предположений, так как в теоретической модели экситона E_g как параметр модели не содержится. Таким дополнительным предположением является априорное утверждение, что положение экситонной линии отличается от E_g только на величину энергии связи экситона, что может быть ошибочным, например, из-за наличия поляронов в кристалле.

Обработка методом наименьших квадратов данных по поглощению при $h\nu > E_g$ дала значения эмпирических параметров $E_g(0) = 1.521$ эВ, $\alpha = 5.61 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\theta = 266$ К.

На кривую $E_g(T) = 1.521 - 5.61 \cdot 10^{-4} \cdot T^2/(T + 266)$ в интервале температур $2 \div 973$ К ложатся все известные экспериментальные значения E_g , в том числе и полученные экситонными методами, со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 0.58$ мэВ, значительно меньшим, чем при использовании других аппроксимаций.

1. Как известно, температурную зависимость ширины запрещенной зоны полупроводников, следуя Варшни [1], аппроксимируют выражением вида

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T + \theta)}, \quad (1)$$

для которого значения параметров $E_g(0)$, α и θ берутся из эксперимента.

Для GaAs в справочной литературе, например в справочнике Ландольта-Борштейна [2], приводятся параметры $E_g(0) = 1.519 \pm \pm 0.001$ эВ, $\alpha = (5.41 \pm 0.25) \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\theta = 204 \pm 45$ К, которые взяты из работы Турмонда [3]. В настоящее время эти параметры считаются общепринятыми, о чем можно судить по использованию их в работах разных авторов.

При определении эмпирических параметров $E_g(0)$, α и θ Турмонд использовал экспериментальные данные из работ [4-6], относящиеся к интервалу температур ($2 \div 973$ К). Из работы [4] взято значение $E_g(2) = 1.519$ эВ, из работы [5] — $E_g(297) = 1.424$ эВ, а из работы [6] — $E_g(473) = 1.3503$ эВ, $E_g(673) = 1.253$ эВ, $E_g(873) = 1.147$ эВ и $E_g(973) = 1.090$ эВ. Естественно ожидать, что означения E_g , вычисленные по (1), совпадут с экспериментальными данными и других авторов.

Однако если обратиться к интервалу температур ($0 \div 300$ К), то такого совпадения не обнаруживается. Например, для $T = 77$ К вычисление по (1) (с учетом среднеквадратичного отклонения $\sigma = 2.6$ мэВ [3]) дает $E_g(77) = 1.5076 \pm 0.0026$ эВ, в то время как экспериментальные значения больше. В работе [7] по поглощению получено $E_g(77) = 1.513 \pm 0.001$ эВ. По люминесцентным данным [8] только линия излучения свободного экситона в GaAs при 77 К имеет энергию $h\nu_{ex} = 1.5078$ эВ, т.е. такую же величину, как и рассчитанное по (1) значение E_g . Если к $h\nu_{ex}$ прибавить еще энергию связи свободного экситона 4.2 мэВ, то получается, что и по люминесцентным данным $E_g(77) = 1.5120$ эВ, что совпадает с данными по поглощению [7], но отличается от рассчитанного по (1).

Указанные расхождения потребовали детального анализа ситуации, что и является целью данной работы.

2. Если обратиться к работе Турмонда [3], то остаются не ясными критерии, которыми руководствовался ее автор, отдавая предпочтение одним экспериментальным данным и не рассматривая другие при определении параметров $E_g(0)$, α и θ .

Действительно, если для области высоких температур $T > 300$ К других данных, кроме данных Паниша и Кейси [6], в литературе, по-видимому, не существует, то для области низких температур $T < 300$ К имеются данные, полученные разными авторами при использовании различных экспериментальных методов. В такой ситуации, естественно, ничего другого не остается, кроме как использовать высокотемпературные данные Паниша и Кейси [6], хотя имеется возможность выбора среди данных, относящихся к области низких температур.

Данные Паниша и Кейси [6] получены из кривых фундаментального поглощения при $h\nu > E_g$. Ими использованы специально не легированные кристаллы с концентрацией электронов $n \cong 10^{16}$ см⁻³. Других сведений о кристаллах не приводится. Представляется логичным и для области низких температур $T < 300$ К также использовать данные по поглощению и, естественно, на кристаллах с минимально возможной концентрацией примесей, чтобы размытие краев зон, вызванное флуктуациями в их распределении, не осложняло бы интерпретации экспериментальных результатов.

В этом отношении данные Сейсяна, Абдуллаева и Захарчени [7], $E_g(4.2) = 1.521 \pm 0.001$ эВ, $E_g(77) = 1.513 \pm 0.001$ эВ, $E_g(300) = 1.430 \pm$

± 0.001 эВ], полученные по поглощению на достаточно чистых кристаллах с концентрацией электронов $n \cong 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_{77\text{K}} = (60 \div 100) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, представляются предпочтительнее данных Селла [4,5], использованных Турмондом. Последние получены другими методами. В работе [4] E_g получено из данных по экситонной люминесценции на высокочистых кристаллах с концентрацией электронов $n \cong 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu_{77\text{K}} = (150 \div 200) \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. При этом измерялось энергетическое положение линии экситона ($h\nu_{\text{ex}}$), а E_g определялось, используя соотношение

$$E_g = h\nu_{\text{ex}} + \varepsilon_{\text{ex}}, \quad (2)$$

где ε_{ex} — энергия связи экситона (использовалось $\varepsilon_{\text{ex}} = 4.2$ мэВ). В работе [5] на кристаллах с такой же концентрацией электронов, $n \cong 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (при общем содержании примесей $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$), E_g получено из данных по отражению. При этом особенности на кривой зависимости коэффициента отражения от энергии фотонов связывались с экситоном и E_g определялось также по соотношению (2), но используя $\varepsilon_{\text{ex}} = 3.8$ мэВ.

Отметим, что сами авторы высокотемпературных данных [6] приводят другие значения эмпирических параметров $E_g(0) = 1.522$ эВ, $\alpha = 5.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\theta = 300$ К. При их получении использовались низкотемпературные результаты Стрерджа [8], полученные из данных по экситонному поглощению. Эти эмпирические параметры обеспечивают меньшее, чем у Турмонда, отклонение экспериментальных значений E_g от рассчитанных по (1). Это следует из оценок самого Турмонда (см. табл. 2 в [3]), который, несмотря на это, использовал данные Селла [4,5], а не данные [8] или, например, [7], или [9].

Если о причинах отказа от данных Стрерджа [8] можно высказать некоторые предположения, то в отношении данных других авторов вопрос совершенно не ясен. Данные Стрерджа могли не использоваться по причине того, что его работа [8] подвергалась критике, например в работе [9], за то, что значения E_g получены после введения поправок, учитывающих механические напряжения в образцах ($n \cong 5000 \div 6000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

3. При отборе экспериментальных данных для нахождения эмпирических параметров $E_g(0)$, α и θ , по нашему мнению, следует иметь в виду два важных обстоятельства. Первое из них касается общего метрологического принципа измерений, а второе — корректности определения ширины запрещенной зоны по линиям экситонного поглощения, отражения или люминесценции, используя соотношение (2).

По поводу первого обстоятельства необходимо сказать следующее. Известно, что в соответствии с основным принципом метрологии измерение осуществимо только тогда, когда измеряемому свойству объекта (или явления) можно поставить в соответствие неизменный параметр его модели [10]. В теории погрешностей измерений параметр модели обычно называют истинным значением физической величины, что не совсем точно отражает существо дела. По мере накопления информации об объекте (или явлении) модель его может уточняться и дополняться, при этом могут быть введены даже новые ее параметры.

В такой ситуации истинность значения физической величины приобретает весьма условный характер.

Не полное соответствие модельных представлений реалиям объекта (или явления), т.е. неадекватность модели, приводит к так называемым погрешностям несоответствия [11]. Эти погрешности могут быть обнаружены только при сопоставлении, с одной стороны, экспериментальной зависимости между измеряемыми величинами, а с другой — теоретической зависимости между ними. Качественное или количественное их несовпадение свидетельствует о несоответствии модели реальному объекту (или явлению), что может быть устранено только путем изменения модели. Обычно при проведении физических исследований такое сопоставление проводят, и только при совпадении экспериментальной и теоретической зависимостей определяют численные значения параметров модели.

В теоретической модели экситона ширина запрещенной зоны, как параметр, не присутствует. Поэтому непосредственно из анализа спектров экситонного поглощения, отражения или люминесценции она не может быть определена. Необходимы дополнительные предположения. Таковым является априорное утверждение (2), что будет соответствовать действительности только в том случае, если отсутствуют какие-либо другие механизмы, определяющие отличие энергетического положения экситонной линии от ширины запрещенной зоны.

В отличие от экситонных методик использование кривых поглощения при $h\nu > E_g$ для определения ширины запрещенной зоны не требует дополнительных предположений, так как в теоретическую модель этого явления зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона

$$\alpha = A\sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (3)$$

позволяет линейной экстраполяцией зависимости $\alpha^2(h\nu)$ из области энергий $h\nu > E_g$ определить E_g независимо от других параметров модели, что делает эту методику наиболее достоверной.

Более совершенные теоретические модели краевого поглощения при $h\nu \approx E_g$, например, учитывающие экситонное поглощение или другие обстоятельства, содержат дополнительные, кроме E_g , параметры, что делает невозможным определение E_g независимо от них.

По поводу второго обстоятельства отметим следующее.

Взаимодействие носителей с ионами кристаллической решетки приводит, как известно, к ее локальным искажениям, вследствие чего образуются поляроны [12], которые характеризуются большей эффективной массой и меньшей энергией по сравнению со свободными носителями. Учет поляронных состояний при определении E_g приведет к отказу от соотношения (2), несмотря на то что в GaAs образуется полярон слабой связи.

Действительно, уменьшение энергии свободных носителей при образовании поляронов слабой связи составляет [13]

$$\Delta E_p = \gamma \hbar \omega_0, \quad (4)$$

где γ — полярная константа, $\hbar \omega_0$ — энергия оптического фонона. Для арсенида галлия это составляет $\Delta E_p \cong 2.2$ мэВ ($\gamma = 0.067$,

$\hbar\omega_0 = 33$ мэВ), что соизмеримо с энергией связи экситонов в GaAs. По-видимому, именно в этой связи в работе [14] обращалось внимание на то, что при низких температурах без учета поляронных состояний линии межзонной люминесценции можно принять за линии экситонного излучения, что, по мнению ее авторов, является характерной ошибкой при интерпретации спектров излучения чистых монокристаллов. По этой причине значения ширины запрещенной зоны, полученные из данных по люминесценции, могут оказаться ошибочными.

В этой связи следует обратить внимание на наблюдающуюся в работе Селла [4] неизменность положения линий экситонной люминесценции от температуры в интервале $2 \div 18$ К (см. рис. 15 в [4]). Если учесть, что энергия связи экситона не зависит от температуры, то это может означать либо при таких температурах $E_g(T) = \text{const}$ (в соответствии с (2), но в противоречии с (1)), либо она зависит от температуры, но сказывается влияние неучтенных факторов.

Изложенные соображения дают основание считать, что для определения эмпирических параметров $E_g(0)$ α и θ наилучшим образом подходят данные, полученные из спектральной зависимости коэффициента поглощения при $\hbar\nu > E_g$, т.е. низкотемпературные данные Сейсяна [7] в сочетании с высокотемпературными данными Паниша [6].

4. Используя эти данные, были определены эмпирические параметры, входящие в (1). В начале по трем разным комбинациям экспериментальных значений ширины запрещенной зоны ($E_g^e(T_i)$) вычислялись несколько серий параметров $E_g(0)$, α и θ . Они усреднялись и использовались при дальнейших расчетах в качестве нулевого приближения. Затем, используя эти параметры, по (1) определялись расчетные значения $E_g^r(T_i)$, т.е. при тех же температурах T_i , при которых известны экспериментальные значения $E_g^e(T_i)$, и вычислялось среднее значение квадратичного отклонения (σ) экспериментальных значений от расчетных:

$$\sigma = \frac{1}{N} \sqrt{\sum [E_g^r(T_i) - E_g^e(T_i)]^2}, \quad (5)$$

где N — число экспериментальных точек. Далее, поочередно варьируя $E_g(0)$, α и θ и каждый раз вычисляя σ , добивались абсолютного минимума среднеквадратичного отклонения σ .

В результате такой обработки данных [6,7] было получено, что абсолютный минимум $\sigma = 0.66$ мэВ и достигается он при $E_g(0) = 1.521$ эВ, $\alpha = 5.61 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\theta = 266$ К.

Если воспользоваться этими значениями эмпирических параметров и рассчитать среднеквадратичное отклонение всех экспериментальных значений E_g [4-9], включая и использованные Турмондом [4,5], то оказывается, что все они ложатся на рассчитанную по (1) кривую со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 0.58$ мэВ, т.е. даже меньшим, чем по данным [6,7]. Это обусловлено бóльшим числом низкотемпературных данных.

Если сравнить аппроксимации Варши [1], Паниша [6], Турмонда [3] и полученную в данной работе, то оказывается, что среднеквадратичные отклонения (σ) всех экспериментальных данных [4-9] от расчетных составят, соответственно, 39, 0.79, 1.37 и 0.58 мэВ. Столь большое от-

клонение для аппроксимации Варшни естественно, так как в ней не использованы высокотемпературные данные [6], появившиеся позже.

Из этого сравнения видно, что приводимая в настоящее время в справочниках, например в [2], аппроксимация Турмонда не является самой удачной. Лучшее приближение дает эмпирическая формула

$$E(T) = 1.521 - \frac{5.61 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{(T + 266)} \quad (\text{эВ}). \quad (6)$$

Отметим, что полученное в настоящей работе значение $E_g(0) = 1.521$ эВ получилось бы и из данных Селла [4] по экситонной люминесценции, если к энергии излучения экситона (1.515 эВ) прибавить не только энергию связи экситона (4.2 мэВ, как это сделано в [4]), но и понижение энергии электрона $\Delta E_p \cong 2$ мэВ за счет образования полярона слабой связи.

Пользуясь случаем, выражаю благодарность О.В.Константинову и Б.В.Паренкову за интерес к работе.

Список литературы

- [1] Y.P. Varshni. *Physica*, **4**, 149 (1967).
- [2] Landolt-Borstein. *Numerical data and functional relationship in science and technology*, V. 17. *Semicond. A⁴ and A³B⁵* (Berlin-Heidelberg-N.Y., 1982), V. 22a.
- [3]. C.D. Thurmond. *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1133 (1975).
- [4] D.D. Sell, S.E. Stokowski, R. Dingle, J.V. Dilozenzo. *Phys. Rev.*, **7**, 4568 (1973).
- [5] D.D. Sell, H.C. Casey, Jr., K.W. Wecht. *J. Appl. Phys.*, **45**, 2650 (1974).
- [6] M.B. Panish, H.C. Casey, Jr. *J. Appl. Phys.*, **40**, 163 (1969).
- [7] Р.П. Сейсян, М.А. Абдуллаев, Б.П. Захарченя. *ФТП*, **6**, 408 (1972).
- [8] M.D. Sturge. *Phys. Rev.*, **127**, 768 (1962).
- [9] M.J. Natan, G. Burns. *Phys. Rev.*, **129**, 125 (1963).
- [10] С.Г. Рабинович, *Погрешности измерений* (Л., Энергия, 1978).
- [11] А.Г. Дмитриев, Б.В. Коробицын. В сб.: *Основные направления повышения качества подготовки инженерных кадров в свете перестройки высшего образования* (Л., ЛПИ, 1988) С. 83.
- [12] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников* (М., Наука, 1978).
- [13] К. Зеегер. *Физика полупроводников* (М., Мир, 1977).
- [14] А.П. Леванюк, В.В. Осипов. *УФН*, **133**, 427 (1981).

Редактор В.В. Чалдышев

Temperature dependence of the band gap width in GaAs

A.G.Dmitriev

St.Petersburg State Technical University, 195251, St.Petersburg, Russia