

## ИК ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПОЛУИЗОЛИРУЮЩЕМ И ДЫРОЧНОМ ФОСФИДЕ ГАЛЛИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ $P_{Ga}$

Ивашенко А. И., Копанская Ф. Я., Тарченко В. П.

Найдено, что полоса ИК ФЛ, наблюдаемая в полуизолирующем GaP ( $i$ -GaP : Fe), входит составной частью в спектр ИК ФЛ дырочного GaP ( $p$ -GaP : Zn). Показано, что форма этой полосы вполне удовлетворительно может быть описана суперпозицией двух гауссоподобных составляющих с энергиями максимумов  $\sim 0.9$  и  $1.0$  эВ. Природа полосы объясняется излучательной рекомбинацией через центры изолированного антиструктурного фосфора  $P_{Ga}$ . Составляющая  $\sim 0.9$  эВ связывается с внутрицентровым переходом неравновесного электрона из возбужденного в основное состояние нейтрального  $P_{Ga}^0$ , а составляющая  $\sim 1.0$  эВ — с последующим излучательным захватом на  $P_{Ga}^0$  неравновесной дырки. Уширение полосы ИК ФЛ в  $p$ -GaP связывается с возрастанием интенсивности ее высокоэнергетической составляющей  $\sim 1.15$  эВ, не наблюдаемой в  $i$ -GaP : Fe. Активация этой ФЛ объясняется введением акцепторной примеси (Zn) при наличии в кристалле антиструктурного фосфора. Последнее, образуя в полупроводнике донорноподобный донорно-акцепторный комплекс ( $P_{Ga}Zn_{Ga}$ ), формирует дополнительный канал излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных парах ( $P_{Ga}Zn_{Ga}$ )<sup>+</sup> —  $Zn_{Ga}^-$ .

В настоящее время получены весьма убедительные данные о существенной роли собственных точечных дефектов (СТД), в том числе и антиструктурных СТД, в формировании электрофизических свойств полупроводников  $A^{III}B^V$  [1]. Например, появление актуальной для GaAs электронной ловушки  $EL2$  однозначно связывают с содержанием в полупроводнике антиструктурного мышьяка ( $As_{Ga}$ ) [2]. Однако даже в этой интенсивно изучаемой задаче вопросы, касающиеся детального описания атомной структуры ловушки  $EL2$  и происхождения некоторых ее электронных свойств, по-прежнему остаются предметом дискуссий [3]. Из-за слабой изученности аналогичных проблем в других полупроводниках  $A^{III}B^V$  говорить о понимании вклада СТД в формирование их электрофизических свойств можно лишь с еще меньшей определенностью. Это, в частности, относится и к роли антиструктурного фосфора в GaP ( $P_{Ga}$ ).

Имеется ряд работ, в которых устанавливается связь между появлением ряда полос инфракрасной фотолюминесценции (ИК ФЛ) в  $n$ -GaP [4, 5], полосы ФЛ  $\sim 1.7$  эВ в  $n$ -GaP [6] и содержанием  $P_{Ga}$  в полупроводнике. В то же время предложенные в [4-6] модели участия данного СТД в соответствующих излучательных рекомбинационных процессах нуждаются в дополнительных доказательствах, поскольку по некоторым положениям противоречат друг другу (см., например, [4, 5]). Такая ситуация, на наш взгляд, определяет актуальность получения новых сведений о структуре центров излучательной рекомбинации, образующихся в GaP с участием  $P_{Ga}$ .

Объектом исследования служили пластинки толщиной  $\sim 400$  мкм, вырезанные из кристаллов  $i$ -GaP : Fe и  $p$ -GaP : Zn, выращенных методом Чохральского. Поскольку исходный  $i$ -GaP : Fe не обладал заметной ФЛ, то активация последней достигалась термическим отжигом кристаллов при температуре  $1000-1300$  К в течение  $10^3-4 \cdot 10^4$  с в атмосфере водорода под слоем бинарного расплава  $P+Ga$ . Изучалась также зависимость интенсивности ФЛ отожженного GaP : Fe от величины парциального давления фосфора, устанавливаемого в процессе отжига над раствором-расплавом. При выполнении отжига исполь-

зовалась методика, аналогичная описанной в [7]. Величина давления варьировалась от равновесных значений, соответствующих границе области гомогенности GaP [8], до  $\sim 10^5$  Па.

Рассматривалась также ФЛ кристаллов  $p$ -GaP, полученных при диффузионном отжиге образцов  $i$ -GaP : Fe в парах цинка. Такой отжиг выполнялся в откачанных кварцевых ампулах при температуре 1270 К в течение  $1.4 \cdot 10^4$  с. Поскольку навеска Zn бралась с избытком, то содержание примеси в образцах контролировалось пределом растворимости Zn в GaP [9]. Полученные таким способом образцы  $p$ -GaP были сильно легированными, что отражалось, например, на снижении прозрачности кристаллов в видимой области спектра.

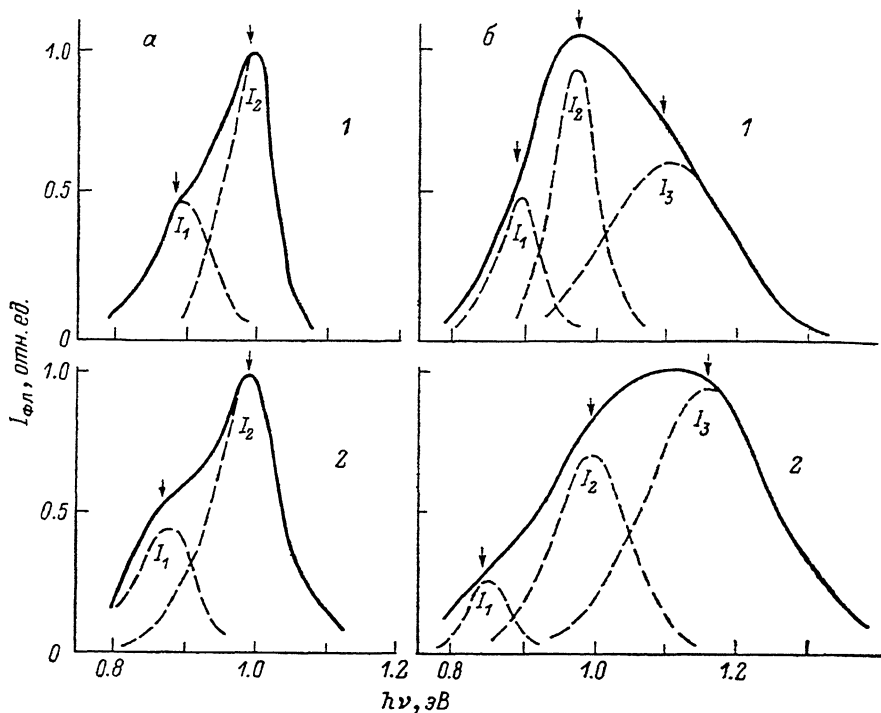


Рис. 1. Спектры ИК ФЛ отожженного  $i$ -GaP : Fe (а) и исходного  $p$ -GaP : Zn (б) при 81 (1) и 295 К (2) (сплошные кривые) и результаты их разложения на гауссоподобные составляющие (штриховые).

Поведение ФЛ изучалось в спектральном интервале 0.8—2.3 эВ при температурах 80—300 К. В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер ЛГ-503, а в качестве фотодетектора — либо Ge-фотодиод ФД-8Г, либо ФЭУ-112. Диспергирующим прибором служил монохроматор МДР-2. Спектральное разрешение в интересующем нас ИК диапазоне (0.8—1.4 эВ) было не хуже 1 мэВ. Регистрация спектров ФЛ, их математическая и аналитическая обработка выполнялись на автоматизированном информационно-измерительном комплексе, собранном на базе мини-ЭВМ «Электроника ДЗ-28» [10].

На рис. 1 показаны спектры ИК ФЛ отожженного  $i$ -GaP : Fe (а) и исходного  $p$ -GaP : Zn (б). Спектр ФЛ образцов  $i$ -GaP : Fe локализован только в ИК области, представленной на рис. 1, а. В кристаллах  $p$ -GaP : Zn спектр ФЛ простирается на весь исследованный спектральный диапазон (0.8—2.3 эВ). Однако высокоэнергетическая часть спектра ( $h\nu > 1.4$  эВ), характерная для  $p$ -GaP : Zn, ранее весьма подробно изучалась (см., например, [11]). По этой причине в данной работе она не рассматривается и на рис. 1, б не приводится.

Отметим ряд особенностей поведения спектров ИК ФЛ в отожженном  $i$ -GaP : Fe (рис. 1, а). Во-первых, вариации давления фосфора, времени и температуры термического отжига образцов  $i$ -GaP : Fe не вызывают качественных изменений спектра их ФЛ. Во-вторых, рост величины равновесного парциаль-

ного давления пара фосфора при фиксированных температуре и времени термического отжига приводит к повышению интенсивности ФЛ. Причем наиболее сильно такая зависимость проявляется в диапазоне  $(10^{-2} \div 1.0) \cdot 10^5$  Па, т. е. тогда, согласно [6, 12], в равновесном составе GaP должен присутствовать сверхстехиометрический фосфор. В-третьих, и это видно на рис. 1, а, форма полосы ФЛ и положение ее основного максимума в диапазоне 81 ÷ 295 К слабо зависят от температуры. С ростом температуры в этом же температурном интервале интенсивность ФЛ падает, и энергия активации температурного тушения составляет 50 ÷ 60 мэВ.

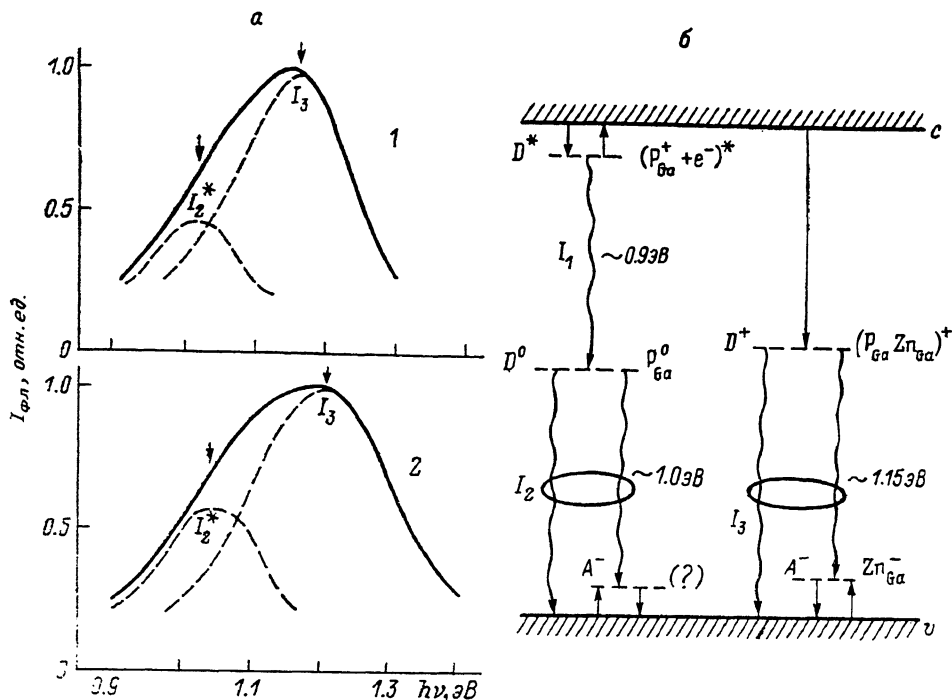


Рис. 2. Спектры ИК ФЛ  $p$ -GaP, полученного диффузией Zn в  $i$ -GaP : Fe (сплошные кривые) при 80 (1) и 300 К (2), результаты разложения спектров на гауссоподобные составляющие (штриховые) (а), а также схема электронных состояний и рекомбинационных переходов, ответственных за генерацию ИК полос ФЛ  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  в  $i$ -GaP : Fe и  $p$ -GaP : Zn (б).

Температурное поведение полосы ИК ФЛ, характерное для исходного  $p$ -GaP : Zn, качественно иное (рис. 1, б). Видно, что с повышением температуры в интервале 81 ÷ 295 К максимум полосы сдвигается в сторону больших энергий на 100 ÷ 150 мэВ, крутизна низкоэнергетического плеча падает, а высокоэнергетического — возрастает. Видно также, что полоса ИК ФЛ в исходном  $p$ -GaP : Zn шире, чем в  $i$ -GaP : Fe. Из сравнения рис. 1, а и 1, б видно, что уширение полосы ИК ФЛ в  $p$ -GaP : Zn связано главным образом с ростом интенсивности ФЛ в ее высокоэнергетической части ( $1.1 \leq h\nu \leq 1.4$  эВ).

На рис. 2, а представлены спектры ИК ФЛ при 80 и 300 К кристалла  $p$ -GaP, полученного в результате диффузии Zn в  $i$ -GaP : Fe. Сопоставление рис. 1, а и 2, а показывает, что введение примеси Zn в  $i$ -GaP : Fe вызывает значительные изменения характеристик ИК спектра, в частности уширение полосы и сдвиг ее основного максимума на 150 ÷ 200 мэВ в сторону больших энергий. С другой стороны, сопоставление спектров ИК ФЛ  $p$ -GaP : Zn на рис. 1, б и 2, а обнаруживает более слабую чувствительность характеристик спектра ФЛ к температуре в кристаллах, полученных диффузией Zn, чем в образцах исходного  $p$ -GaP : Zn. Видно также, что положение максимума полосы на рис. 2, а несколько смещено в сторону больших энергий по сравнению со спектром образцов исходного  $p$ -GaP : Zn (рис. 1, б).

Ряд факторов, а именно сохранение спектральной особенности на низкоэнергетическом плече полосы ФЛ в широком температурном интервале для об-

разцов отожженного  $i\text{-GaP} : \text{Fe}$  (рис. 1, *a*), отмеченные выше трансформации параметров полосы ИК ФЛ с ростом температуры в кристаллах исходного  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$ , уширение и сдвиг в сторону больших энергий полосы ФЛ при диффузии Zn в  $i\text{-GaP} : \text{Fe}$  (рис. 2, *a*) дают основание полагать, что наблюдаемые на рис. 1 и 2, *a* полосы ФЛ представляют собой суперпозицию нескольких излучательных рекомбинационных процессов. Что касается полосы ИК ФЛ в исходном  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$ , то сделанный вывод находится в полном согласии с результатами работ [4, 5], где при совместном изучении спектров ИК люминесценции и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) было убедительно показано, что данная полоса включает по крайней мере две составляющие. Последние, согласно [4, 5], вполне удовлетворительно могут быть описаны распределением Гаусса. Учитывая это, мы также воспользовались этим эффективным приемом, который, как будет показано далее, позволяет существенно упростить анализ полученных экспериментальных результатов. Результаты разложения спектральных кривых на гауссовы составляющие с оптимальными значениями параметров соответствующих распределений (положение максимума, полуширина полосы) представлены на рис. 1, 2, *a*.

Видно, что спектральные полосы ИК ФЛ в  $i\text{-GaP} : \text{Fe}$  и  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$  вполне удовлетворительно могут быть описаны суперпозицией гауссоподобных составляющих. Несмотря на формальный характер такой процедуры представления экспериментальных кривых, ее результаты обнаруживают ряд закономерностей, совокупность которых трудно считать случайной. Во-первых, параметры составляющих  $I_1$  и  $I_2$  в отожженном  $i\text{-GaP} : \text{Fe}$  (рис. 1, *a*) при соответствующих температурах образцов практически совпадают с параметрами  $I_1$  и  $I_2$  в исходном  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$  (рис. 1, *b*). Во-вторых, соотношение амплитуд составляющих  $I_1$  и  $I_2$  в  $i\text{-GaP} : \text{Fe}$  и  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$  (рис. 1) практически не зависит от температуры в исследованном диапазоне 80–300 К и составляет  $\sim 2.0$  (точнее  $2.2 \pm 0.5$ ). В-третьих, энергии активации температурного тушения составляющих  $I_1$  и  $I_2$  на рис. 1, *a* и рис. 1, *b* совпадают. Отметим, что температурная зависимость полосы  $I_3$  оказывается слабее и может быть охарактеризована энергией активации тушения  $\sim 10$  мэВ. Наконец, в-четвертых, появление составляющей  $I_3$  на рис. 1, *b* и 2, *a* коррелирует с наличием примеси Zn в GaP. В отличие от поведения спектра ИК ФЛ в исходном  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$  поведение полосы ИК ФЛ в образце, полученном диффузией Zn, хорошо описывается суперпозицией двух гауссоподобных составляющих  $I_2^*$  и  $I_3$ . Эти полосы по спектральному положению близки к составляющим  $I_2$  и  $I_3$  на рис. 1, хотя и смещены относительно последних на 30–50 мэВ в сторону больших энергий. По полуширине составляющие  $I_3$  на рис. 1, *b* и 2, *a* практически совпадают, тогда как полуширина полосы  $I_2^*$  на 30–40 мэВ больше, чем полосы  $I_2$  на рис. 1. Заметим, что составляющая  $I_3$  на рис. 2, *a* является основной в спектре ФЛ во всем исследованном температурном интервале. Это затрудняет детальный анализ структуры полосы  $I_2^*$ .

На рис. 2, *b* представлена модель рекомбинационных излучательных переходов, позволяющая с единых позиций трактовать как указанную выше совокупность экспериментальных результатов, полученных в данной работе, так и результаты выполненных в [4, 5] исследований. Построение этой модели опирается на следующие соображения.

Уже отмечалось ранее, что уширение полосы ИК ФЛ в  $p\text{-GaP}$  (иными словами, появление составляющей  $I_3$ ) непосредственно коррелирует с введением в GaP примеси цинка. Этот вывод, а также слабая температурная зависимость интенсивности составляющей  $I_3$  не подтверждают версию [5] об участии глубоких акцепторных состояний междоузельного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) в генерации высокоэнергетической составляющей  $\sim 1.2$  эВ в исходном  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$ . Однако в [4, 5] на основе изучения ОДМР убедительно показано, что в состав рекомбинационных центров, отвечающих за появление высокоэнергетической составляющей  $I_3$  в спектрах ИК ФЛ  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$ , входит антиструктурный фосфор —  $\text{P}_{\text{Ga}}$ . Изолированному состоянию данного СТД в  $p\text{-GaP}$  соответствует двухкратно заряженный центр  $\text{P}_{\text{Ga}}^{2+}$  [1]. Поэтому по аналогии с процессами, приводящими к формированию в  $p\text{-GaP} : \text{Zn}$  [ZnO] комплексов [11], можно рассматривать как весьма вероятную комплексную форму существования  $\text{P}_{\text{Ga}}$ , в частности,

виде донорноподобного донорно-акцепторного (DA) комплекса, образуемого реакцией  $P_{Ga}^{2+} + Zn_{Ga}^{-} \rightleftharpoons [P_{Ga}Zn_{Ga}]^{+}$ . Отсюда вытекает возможность моделирования природы полосы  $I_3$  в  $p$ -GaP : Zn так, как показано на рис. 2, б. Здесь рассматривается возможное участие комплекса  $[P_{Ga}Zn_{Ga}]$  в реализации излучательных электронных переходов как типа «донор—валентная зона», так и типа «донор—акцептор (DA)» [11]. Слабая температурная зависимость интенсивности и ее сдвиг в сторону больших энергий в сильно легированных «диффузионных» образцах  $p$ -GaP (рис. 2, а) позволяют заключить, что актуальной природой высокоэнергетической полосы ИК ФЛ  $\sim 1.2$  эВ в  $p$ -GaP : Zn связана главным образом с излучательной рекомбинацией на DA-парах  $[P_{Ga}Zn_{Ga}]^{+} - Zn_{Ga}^{-}$ , где  $[P_{Ga}Zn_{Ga}]$  служит глубоким донором, а  $Zn_{Ga}^{-}$  — мелким акцептором. Отметим, что обсуждаемая модель предполагает, как это и установлено в [5], нарушение тетраэдрической симметрии для  $P_{Ga}$ , участвующего в формировании соответствующих центров излучательной рекомбинации. Таким образом, данная модель согласуется как с представленными экспериментальными результатами, так и с результатами работы [5].

Схема рекомбинационных излучательных переходов, ответственных за появление ИК полос ФЛ  $I_1$  и  $I_2$ , также показана на рис. 2, б. Полоса  $I_1$  трактуется здесь как внутрицентральный излучательный переход электрона из возбужденного в основном нейтральное состояние антиструктурного фосфора, т. е.  $P_{Ga}^{+} + e^{-} \xrightarrow{h\nu} P_{Ga}^0$ , а происхождение полосы  $I_2$  связывается с последующим излучательным захватом на состояние  $P_{Ga}^0$  дырки, т. е.  $P_{Ga}^0 + p^{+} \xrightarrow{h\nu} P_{Ga}^{+}$ . Рекомбинирующая дырка в исходном состоянии может быть либо свободной (переход донор—валентная зона), либо связанной на акцепторе (переход DA). Из предлагаемой модели следует, что с процессом генерации составляющей  $I_1$  конкурирует процесс «термического распада» возбужденного нейтрального состояния  $(P_{Ga}^{+} + e^{-})^{*}$ , энергия активации которого, по нашим оценкам, 50–60 мэВ, генерация полосы  $I_2$  прямым образом зависит от реализации рекомбинационных процессов, приводящих к появлению составляющей  $I_1$ . В связи с этим находят свое объяснение следующие экспериментальные факты: одномоментность появления данных полос ФЛ, близость температурного поведения их интенсивностей и синхронное возрастание их интенсивности при увеличении содержания сверхстехиометрического фосфора в составе полупроводника. Отметим, что обсуждаемая схема излучательных рекомбинационных переходов фактически воспроизводит модель, предложенную ранее в [4], для объяснения появления в спектрах ИК ФЛ  $p$ -GaP : Zn составляющих  $\sim 0.97$  и  $1.1$  эВ. Имеющиеся данные не позволяют однозначно судить о том, объективны или субъективны причины расхождения спектральных характеристик полос ФЛ, выявленных в [4], и составляющих  $I_1$  и  $I_2$  на рис. 1. Однако рассмотренная модель рекомбинационных процессов дает возможность согласованно трактовать основную совокупность экспериментальных результатов работ [4, 5] и данных, полученных в настоящей работе.

#### Список литературы

- [1] Георгобиани А. Н., Тигиняну И. М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 11. С. 3–15.
- [2] Meyer B. K. // Rev. Phys. Appl. 1988. V. 23. N 5. P. 809–816.
- [3] Bourgoin J. C., Lanno M. // Rev. Phys. Appl. 1988. V. 23. N 5. P. 863–869.
- [4] Killoran N., Cavenett B. C., Godlewski M., Kennedy T. A., Wilsey N. D. // Physica. 1983. V. BC116. N 1-3. P. 425–430.
- [5] Meyer B. K., Hangleiter Th., Spaeth J. M., Strauch G., Zell Th., Winnacker A. M., Bartgam R. H. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. N 7. P. 1503–1512.
- [6] Барчук А. Н., Герасименко В. В., Иващенко А. И., Копанская Ф. Я., Соломонов А. И., Тарченко В. П. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 7. С. 1308–1310.
- [7] Ivashchenko A. I., Kopanskaya F. Ya., Kuzmenko G. S. // Cryst. Res. Techn. 1981. V. 16. N 10. P. 1089–1096.
- [8] Panish M. B. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 27. N 1. P. 6–20.
- [9] Jordan A. S. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. N 5. P. 781–787.
- [10] Иващенко А. И., Тарченко В. П. // Деп. МолдНИИТИ. Кишинев, 1989. № 1039-М.
- [11] Юнович А. Э. // Излучательная рекомбинация в полупроводниках. М., 1972. С. 224–304.
- [12] Barchuk A. N., Ivashchenko A. I., Kopanskaya F. Ya. // Cryst. Res. Techn. 1985. V. 20. N 1. P. 39–49.