

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ GaAs<Te>

Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г.

Изучена температурная зависимость спектров ФЛ, модифицированных лазерным излучением кристаллов GaAs<Te> в интервале температур 77÷300 К. Проведено сравнение экспериментальных данных с теорией излучательной рекомбинации СЛКП Леванюка—Осипова. Установлено, что *D*-полоса, возникающая в модифицированных кристаллах, обусловлена излучательной рекомбинацией через хвосты плотности состояний, которые появляются в результате образования вакансий мышьяка после лазерного воздействия. Оценена эффективная глубина хвостов плотности состояний, которая оказалась 86 мэВ.

1. В работе [1] сообщалось о модификации кристаллов GaAs<Te> излучением импульсного лазера. Было обнаружено, что в спектрах ФЛ при 77 К появляется *D*-полоса с энергией максимума 1.42 эВ и полушириной 0.09 эВ. Ее интенсивность на порядок превосходила интенсивность краевой полосы исходного кристалла.

Цель настоящей работы — изучение температурной зависимости ФЛ модифицированных кристаллов и выяснение природы *D*-полосы.

2. ФЛ изучалась в интервале температур 77÷300 К. Люминесценция возбуждалась гелий-неоновым лазером ЛГ-75. Уровень возбуждения изменялся в пределах  $(4\div 10) \cdot 10^{17}$  фот/(см<sup>2</sup>·с). Изменение температуры в процессе записи одного спектра не превышало ±1 К. Погрешность определения энергии максимума не превышала ±3 мэВ. Методика лазерной обработки кристаллов описана в работе [1]. Использовались кристаллы GaAs<Te> с концентрацией электронов  $(3\div 6) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Для сравнения изучались спектры ФЛ исходных и модифицированных кристаллов.

В спектрах люминесценции исходных кристаллов при 77 К наблюдались две характерные полосы излучения: *A*-полоса с  $h\nu_A \approx 1.507$  и *B*-полоса с  $h\nu_B \approx 1.237$  эВ (рис. 1). Известно, что *A*-полоса (краевая) связана с переходами неравновесных носителей с мелких донорных уровней кремния в валентную зону [2], в то время как *B*-полоса одними авторами связывается с вакансиями галлия и комплексами типа  $V_{Ga} + 3Te$  либо  $V_{Ga}Te_{As}$  [3], а другими — со сложными вакансиями мышьяка и их комплексами [4].

Как показал эксперимент, *D*-полоса в спектрах ФЛ модифицированных кристаллов при низких температурах преобладает над остальными, а при более высоких соизмерима с ними по интенсивности. Поэтому в необходимых случаях производилось выделение *D*-полосы путем вычитания полос *A* и *B*. При этом предполагалось, что температурные изменения этих полос для исходных и модифицированных кристаллов одинаковы, и учитывалось соотношение их интенсивностей и полуширин.

3. После воздействия серий импульсов с суммарной плотностью энергии 80—90 Дж/см<sup>2</sup> визуально наблюдалось изменение морфологии полированной поверхности кристалла.

Рентгеноструктурный анализ [5], проведенный на этих кристаллах, показал, что на поверхности появляется мелкодисперсный Ga. При этом в спектрах ФЛ при 77 К наблюдаются три перекрывающиеся полосы — *A*, *B* и новая *D*. После стравливания Ga интегральная интенсивность *D*-полосы увеличивается

на 50—70 % и становится в 5—10 раз (для разных кристаллов) больше интенсивности краевой полосы исходного кристалла.

Эволюция спектров ФЛ при повышении температуры в интервале 77—300 К показана на рис. 1.

При 77 К доминирует асимметричная  $D$ -полоса с энергией максимума  $h\nu_D \approx 1.42$  эВ, а полосы  $A$  и  $B$  слабо заметны на ее склонах. С повышением температуры интегральная интенсивность  $D$ -полосы быстро падает и при  $T > 220$  К она уже не обнаруживается, при этом краевая полоса  $A$  при  $T > 150$  К становится преобладающей.  $B$ -полоса модифицированного кристалла

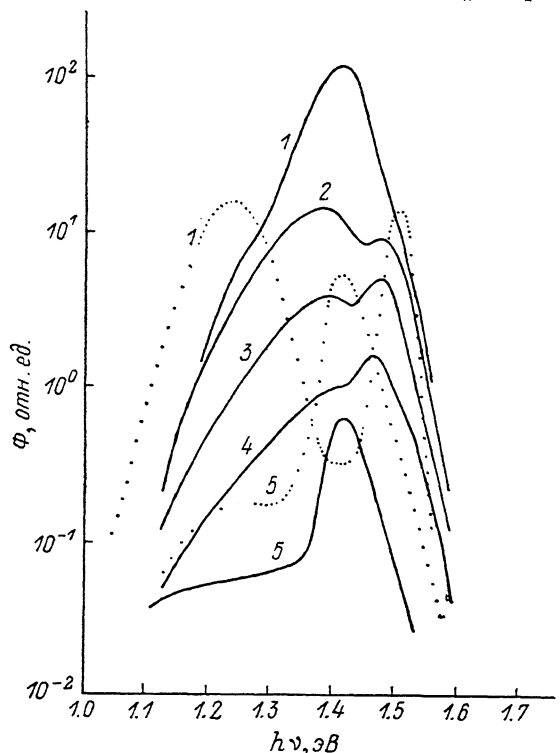


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов  $\text{GaAs}\langle\text{Te}\rangle$  при разных температурах.

$T, \text{ К}$ : 1 — 77, 2 — 140, 3 — 160, 4 — 200, 5 — 300. Точки — исходный кристалл, сплошные линии — модифицированный кристалл.

по интенсивности на  $1\div 2$  порядка меньше, чем у исходного, и во всем температурном интервале остается слабо заметной.

При увеличении уровня возбуждения наблюдаются смещение энергии максимума  $D$ -полосы в коротковолновую область, линейное увеличение ее интегральной интенсивности и сужение. При этом энергия максимума и полуширина  $A$ -полосы не зависят от уровня возбуждения, а  $B$ -полоса обнаруживается только при наибольшем уровне возбуждения.

Энергия максимума  $D$ -полосы в интервале 77—220 К изменяется немонотонно (рис. 2).

В области низких температур ( $T < 140$  К) энергия максимума  $D$ -полосы уменьшается по линейному закону:

$$h\nu_{D_1} = h\nu_{D_0} - \alpha_{D_1} T, \quad (1)$$

где  $h\nu_{D_0}$ ,  $\alpha_{D_1}$  зависят от уровня возбуждения и принимают значения  $1.46\div 1.47$  эВ и  $(5\div 8)\cdot 10^{-4}$  эВ/К соответственно.

Вблизи  $T = 140\div 150$  К она достигает минимального значения. С увеличением уровня возбуждения температура, соответствующая минимуму  $h\nu$ , слабо смещается в сторону больших значений.

При  $T > 150$  К зависимость  $h\nu_D$  от температуры аппроксимируется выражением (рис. 3)

$$h\nu_{D_2} = E_g(T) - \alpha_{D_2} \frac{1}{T^2}, \quad (2)$$

где параметр  $\alpha_{D_2}$  также зависит от уровня возбуждения. Достоверно определить  $\alpha_{D_2}$  удалось только при наибольшем уровне возбуждения и было получено  $2.3 \cdot 10^3$  эВ  $\cdot$  К<sup>2</sup>.

Полуширина  $D$ -полосы с ростом  $T$  в интервале 77—220 К линейно увеличивается (рис. 2), причем экстраполированное к абсолютному нулю температуры значение полуширины составляет 40—50 мэВ, а температурный коэффициент  $(6.0 \div 8.5) \cdot 10^{-4}$  эВ/К (при разных уровнях возбуждения).

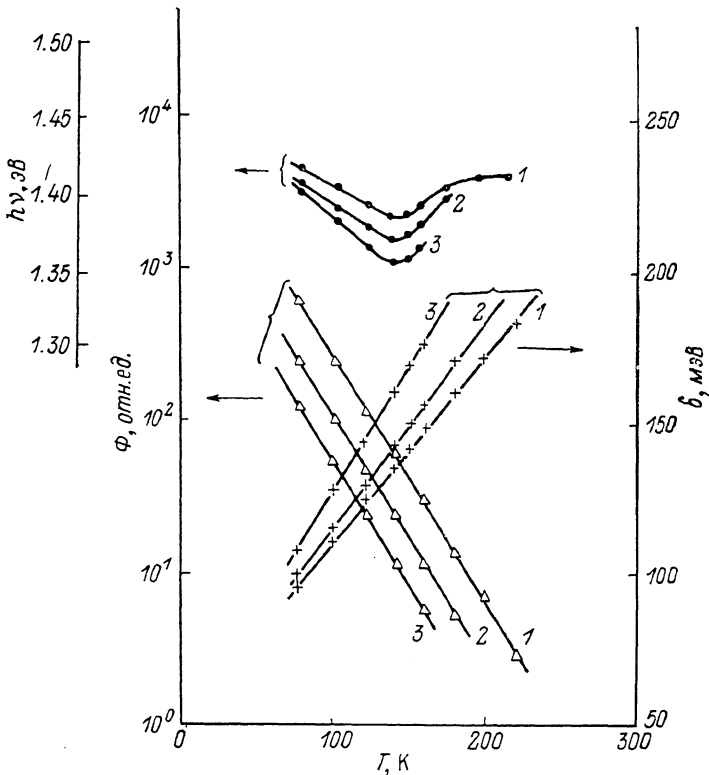


Рис. 2. Температурные зависимости энергии максимума ( $h\nu$ ), интегральной интенсивности ( $\Phi$ ) и полуширины ( $\delta$ )  $D$ -полосы.

Уровень возбуждения, фот/(см<sup>2</sup>·с): 1 —  $10 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $6 \cdot 10^{17}$ , 3 —  $4 \cdot 10^{17}$

Интегральная интенсивность  $D$ -полосы с ростом  $T$  уменьшается и ее изменение аппроксимируется экспонентой вида (рис. 2)

$$\Phi_D = \Phi_{D_0} \exp\left(-\frac{kT}{\epsilon^*}\right), \quad (3)$$

где  $\epsilon^*$  — характеристическая энергия, которая составляет 2.4 мэВ и не зависит от уровня возбуждения.

4. Известно [6], что немонотонное изменение энергии максимума и экспоненциальное уменьшение интенсивности с повышением температуры свойственны сильно легированным и компенсированным полупроводникам, в которых излучательная рекомбинация обусловлена переходами электронов из хвоста зоны проводимости в хвост валентной зоны.

Образование хвостов плотности состояний возможно и при импульсном лазерном воздействии на GaAs. Действительно, рентгеноструктурный анализ этих кристаллов показал [6], что в приповерхностной области модифицированного кристалла обнаруживается мелкодисперсный Ga, а в глубине его фазы поликристаллического и монокристаллического состояний — GaAs. Образование избыточного Ga свидетельствует о разложении соединения и возгонке

мышьяка. При этом основными дефектами следует ожидать  $V_{As}$ ,  $Ga_{As}$ ,  $Ga_i$ . Дефекты вида  $Ga_{As}$ ,  $Ga_i$  в кристаллах GaAs выступают в роли доноров, тогда как вакансии As, которые подвижны при  $T \geq 200^\circ C$ , выступают в роли акцепторов [7]. Инверсия типа проводимости модифицированного кристалла (с  $n$  на  $p$ -тип), которая обнаруживалась нами по измерениям термоэдс, свидетельствует о доминирующей роли  $V_{As}$  в них. При этом, по оценкам [5], их концентрация составляет  $\sim 2.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Это означает, что модифицированный кристалл является сильно легированным.

Таким образом, модифицированный кристалл можно рассматривать как сильно легированный компенсированный полупроводник (СЛКП). Кроме того, что кристаллизация модифицированного GaAs происходит с большой скоростью и в неравновесных условиях, возможно «замораживание»

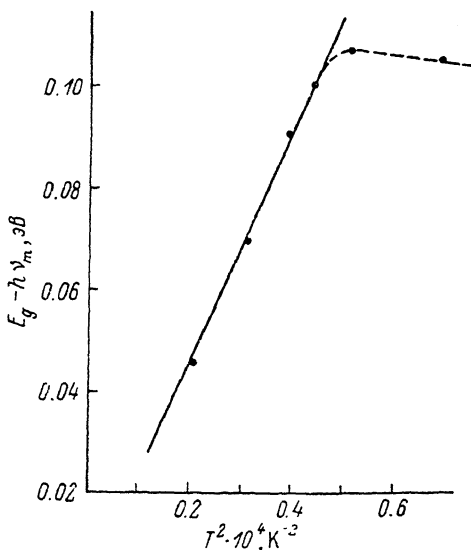


Рис. 3. Температурная зависимость энергии максимума  $D$ -полосы в области  $T > 150 \text{ K}$ .

Уровень возбуждения  $10 \cdot 10^{17} \text{ фот/см}^2 \cdot \text{с}$ .

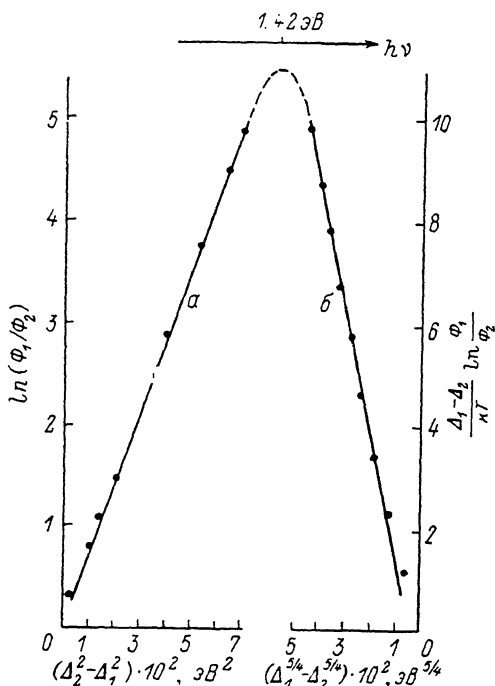


Рис. 4. Форма  $D$ -полосы при  $77 \text{ K}$ .

$a$  — длинноволновый склон ( $h\nu < h\nu_m$ ),  $b$  — коротковолновый склон ( $h\nu > h\nu_m$ ). Для удобства сравнения с теорией длинноволновый и коротковолновый склоны представлены в разных координатах. Стрелкой  $h\nu$  указано направление возрастания энергии фотонов.

высокотемпературных дефектов и легирующей примеси, что способствует формированию хвостов плотности состояний.

5. Все это дает основание сравнивать экспериментальные результаты с теорией люминесценции СЛКП [6].

Согласно этой теории, основными каналами рекомбинации СЛКП могут быть переходы «хвост—хвост» (ТТ), «зона—хвост» (ВТ) и «хвост—зона» (ТВ). Максимум, обусловленный ТВ переходами, в СЛКП  $n$ -типа может вообще не проявиться на фоне излучения, связанного с ВТ переходами, так как при  $m_e \ll m_h$  свободные электроны легче туннелируют и их много больше, чем свободных дырок. Напротив, в СЛКП  $p$ -типа ( $p \gg n$ ) ТВ переходы могут определять спектр излучения. Однако интенсивность этого максимума мала, поскольку мала вероятность туннелирования более тяжелых дырок. Наиболее вероятными переходами в СЛКП  $p$ -типа являются ТТ переходы, так как при этом вероятность туннелирования тяжелых дырок выше, чем при ТВ переходах.

Проведем подробное сравнение температурных зависимостей параметров  $D$ -полосы с теорией [6] для случая ТТ излучательных переходов.

Согласно теории, при ТТ переходах энергия максимума с увеличением температуры изменяется немонотонно и достигает своего минимального значения при  $T^*$ , которая при повышении уровня возбуждения должна смещаться в сторону больших температур, что и наблюдается экспериментально. По оцен-

кам [6], для GaAs  $T^* = 150 - 200$  К, а экспериментальное значение  $T^* = 140 - 150$  К, что находится в хорошем согласии с теорией.

Температурная зависимость энергии максимума при  $T < T^*$  обусловлена опустошением глубоких состояний «хвоста» зоны неосновных носителей и должна быть линейной, причем температурный коэффициент  $h\nu_m$  должен быть больше температурного коэффициента  $E_g$ .

Экспериментальные результаты дают линейную зависимость  $h\nu_m(T)$  [см. соотношение (1)] с температурным коэффициентом  $\alpha_{D_1} = (5 - 8) \cdot 10^{-4}$  эВ/К, который больше температурного коэффициента  $E_g$  [ $\alpha_{E_g} = (4.0 - 4.2) \cdot 10^{-4}$  эВ/К], что также говорит о согласии теории с экспериментом.

В области  $T > T^*$  излучательная рекомбинация определяется состояниями в хвостах, близких к краям разрешенных зон, которых гораздо больше, чем глубоких состояний. Температурная зависимость энергии максимума при этом должна определяться соотношением

$$h\nu_m = E_g - \lambda I_a (2/3 T_0)^2 \frac{1}{T^2}, \quad (4)$$

где  $T = 900$  К — температура замораживания примесей в решетке GaAs,  $\lambda$  — величина порядка единицы. Наблюдаемая экспериментально зависимость [см. соотношение (2)] совпадает с теоретической (4). Сопоставляя коэффициент  $\alpha_{D_1}$  в соотношении (2) с его теоретическим выражением в (4), оценили энергию ионизации одиночного акцептора ( $I_a$ ). При  $\lambda \approx 0.3$  эта оценка дала значение, совпадающее с энергией ионизации акцептора в GaAs.

Наблюдаемое экспериментально увеличение энергии максимума с ростом уровня возбуждения также согласуется с теоретическими представлениями, в соответствии с которым оно связано с неравновесным характером распределения неравновесных носителей по состояниям хвостов.

Согласно теории [6], интегральная интенсивность излучательной рекомбинации при ГТ переходах с ростом  $T$  должна экспоненциально уменьшаться, что обусловлено термическим опустошением все более глубоких состояний в хвостах зон. Однако проведение детального сравнения экспериментальной зависимости (3) с теоретической оказалось затруднительным ввиду громоздкости аналитического выражения для  $\Phi(T)$ .

Таким образом, температурные зависимости основных параметров  $D$ -полосы, наблюдаемые экспериментально, функционально совпадают с теоретическими для ГТ излучательных переходов. Это дает основание сравнивать форму спектра  $D$ -полосы с ожидаемой теоретически.

В коротковолновой области ( $h\nu > h\nu_m$ ), согласно теории [6], спад  $\Phi(h\nu)$  определяется температурой и должен иметь вид

$$\Phi(h\nu) = \Phi_0 \exp\left(\frac{\Delta}{kT} - A_{D_1} \Delta^{3/4}\right), \quad (5)$$

где

$$A_{D_1} = \frac{2\sqrt{\pi}}{5I_a^{3/4}(N_a^3)^{1/4}}, \quad (5a)$$

$$\Delta = E_g(T) - h\nu. \quad (5б)$$

Из выражения (5) следует, что в координатах  $\left[\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{kT} - \ln \frac{\Phi_1}{\Phi_2}\right]$  и  $[\Delta_1^{3/4} - \Delta_2^{3/4}]$  зависимость  $\Phi(h\nu)$  должна представлять собою прямую линию, где  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  — интенсивности при некоторых значениях  $h\nu_1$  и  $h\nu_2$ , а  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  определяются из (5б) при соответствующих значениях  $h\nu_1$  и  $h\nu_2$ . При построении графика на рис. 4  $h\nu_1$  было фиксировано, а  $h\nu_2$  изменялось.

При 77 К, когда интенсивность  $D$ -полосы является преобладающей, спад  $\Phi(h\nu)$  в коротковолновой области удовлетворительно аппроксимируется выражением (5) (рис. 4, кривая б). Коэффициент  $A_{D_1}$ , определенный по ее наклону, оказался равным  $245$  эВ $^{-1}$ , что по (5а) соответствует энергии ионизации одиночного донора  $I_d = 3.8$  мэВ и близко энергии мелкого донора в GaAs.

В длинноволновой области ( $h\nu < h\nu_m$ ), согласно теории, вид спектра излучения определяется спадом плотности состояний в глубь запрещенной зоны и может быть записан в виде

$$\Phi(h\nu) = \Phi_0 \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\gamma^2}\right), \quad (6)$$

в координатах  $\ln(\Phi_1/\Phi_2)$  и  $(\Delta_2^2 - \Delta_1^2)$  зависимость  $\Phi(h\nu)$  должна представлять собою прямую линию ( $\Phi_1, \Phi_2, \Delta_1, \Delta_2$  имеют указанный выше смысл).

Экспериментальная зависимость подтверждает ожидаемую теоретически и описывается выражением (6) (рис. 4, кривая *a*). Эффективная глубина хвостов плотности состояний ( $\gamma$ ), определенная по ее наклону при 77 К, составляет 86 мэВ, что удовлетворительно согласуется с величиной среднеквадратичной флуктуации потенциала в GaAs [8].

Таким образом, вся совокупность экспериментальных данных дает основание считать, что *D*-полоса в модифицированных лазерным излучением кристаллах GaAs обусловлена излучательной рекомбинацией через хвосты плотности состояний и согласуется с теорией люминесценции СЛКП Леванюка—Осипова.

Выражаем свою искреннюю благодарность В. В. Осипову за обсуждение результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1880—1882.
- [2] Наследов Д. Н., Царенков Б. В. / Тр. IX Междуна. конф. по физике полупроводников. М., 1968.
- [3] Logan R. M. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 32. P. 1755.
- [4] Kressel H., Nelson H., Nawrylo F., Dunse J. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 4. P. 2006—2011.
- [5] Андреева В. Д., Анисимов М. И., Джумамухамбетов Н. Г., Дмитриев А. Г. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 6. С. 1010—1013.
- [6] Леванюк А. П., Осипов В. В. // УФН. 1981. Т. 133. В. 3. С. 427—477.
- [7] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 246 с.
- [8] Эфрос А. Л. // УФН. 1973. Т. 111. В. 3. С. 451—482.

Ленинградский технический университет

Получена 4.05.1990  
Принята к печати 10.09.1990