

УДК 535.373.2

ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ¹

Э. Г. Багдугев, М. Ш. Шихсаидов

При исследовании фотоэлектрических свойств пластически деформированных кристаллов арсенида галлия было обнаружено явление оптического гашения (ОГ) фотопроводимости (ФП). Изучение спектральной зависимости ОГ ФП показало, что введение дислокаций приводит к появлению в запрещенной зоне кристалла новых электронных состояний. Их положение, определенное из спектров ОГ ФП, соответствует результатам оптических измерений, где при исследовании фотолюминесценции GaAs с дислокациями были обнаружены две новые полосы излучения с энергиями $E_1 \approx 1.36$ эВ и $E_2 \approx 0.72$ эВ. Анализ экспериментально полученных данных позволяет предположить дислокационную природу отмеченных состояний.

Имеющиеся к настоящему моменту многочисленные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что введение в полупроводниковые кристаллы и диэлектрики дислокаций приводит к возникновению в запрещенной зоне энергетического спектра новых электронных состояний. Определение энергетического положения этих уровней является необходимым как для сравнения различных теоретических представлений с экспериментальными результатами, так и для понимания влияния дислокаций на физические свойства твердых тел. Исследование энергетического спектра носителей путем изучения эффекта Холла и проводимости в пластически деформированном арсениде галлия позволили предположить, что дислокации приводят к появлению глубоких акцепторных состояний, расположенных в середине запрещенной зоны [1-4]. Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяли определить их точного энергетического положения. Существенного продвижения в определении энергетического положения дислокационных состояний не дали и исследования фотолюминесценции (ФЛ) в пластически деформированных кристаллах GaAs [5-8]. Наличие большого количества линий рекомбинационного излучения (РИ), которое, вероятно, связано с так называемой «чистотой» кристалла (о чем свидетельствует отсутствие экситонных линий излучения), позволило изучить только влияние дислокаций на интенсивность полос излучения, которые наблюдались уже в исходном состоянии образца. Пожалуй, единственным исследованием, которое позволяет указать на положение дислокационных состояний в арсениде галлия, является работа [9], в которой проведено высокотемпературное (273 К) изучение кинетики релаксации фотопроводимости (ФП).

Учитывая вышеперечисленные факты, в настоящей работе была предпринята попытка определить энергетический спектр дислокационных состояний путем низкотемпературного исследования ФЛ и ФП специально нелегированных кристаллов GaAs. Аналогичные образцы использовались нами ранее [10], что позволяло при интерпретации результатов настоящей работы привлекать данные, полученные другим методом.

¹ Работа докладывалась на V Международной конференции «Свойства и структура дислокаций в полупроводниках», М., 1986 г.

Исследования проводились на монокристаллических образцах GaAs, n-типа. Исходная концентрация свободных носителей при комнатной температуре была 10^{15} см⁻³. Плотность ростовых дислокаций не превышала $5 \cdot 10^3$ см⁻².

Для деформации образцы вырезались в форме прямоугольных параллелепипедов размерами $8 \times 4 \times 3.5$ мм. При этом на широкую грань образца (8×4) выводилась плоскость (112), а плоскость (111) располагалась под углом 45° к оси сжатия. Пластическая деформация осуществлялась с постоянной скоростью (при 500°C в атмосфере 90 % N₂ + 10 % H₂), путем одноосного сжатия вдоль продольной оси образца. Далее образцы разрезались пополам и перед измерениями имели размеры $8 \times 4 \times 1.5$ мм. Для удаления с поверхности «наклепанного» слоя образцы полировались в растворе 3H₂SO₄ (1.84 г/см³) + H₂O₂ (30 %) + H₂O и на свежеполитованные поверхности (4×1.5) наносились токопроводящие контакты из In, которые впоследствии вжигались при 300°C в атмосфере H₂ в течение 30 мин. Омичность контактов контролировалась во всем исследованном температурном интервале с помощью характериографа марки ТС-5892. Так как фототок был значительно выше темнового тока, то исследования ФП проводились путем последовательного соединения источника напряжения, образца и эталонного сопротивления, на котором и определялось падение напряжения. Во всем исследованном интервале температур и интенсивностей света сопротивление образца было значительно выше эталонного сопротивления.

При изучении ФП в качестве источника света использовалась лампа накаливания марки ИФП-200 (170 Вт), свет от которой, проходя через монохроматор МДР-2 и систему линз, фокусировался на образец, помещенный в оптический криостат, позволяющий проводить измерения в температурном интервале от 4.2 до 300 К. Дополнительным инфракрасным (ИК) источником света служил глобар (карбидкремниевый стержень), свет от которого, проходя через монохроматор SPM-2, фокусировался на образец с противоположной стороны.

В случае ФЛ для генерации неравновесных носителей использовался аргоновый лазер (ЛГН-404). Мощность лазера регулировалась в пределах 0.3—1.0 Вт, что позволяло, используя нейтральные светофильтры, менять интенсивность возбуждающего света от 10^{14} до 10^{20} фот/см²·с. Свет с помощью линзы фокусировался и направлялся перпендикулярно поверхности образца. Излучение образца с той же поверхности собиралось на входную щель монохроматора, перед которой устанавливался светофильтр, препятствующий проникновению отраженного и рассеянного лазерного света.

Исследования проводились в спектральном интервале 0.8—3.0 мкм. Из-за отсутствия приемника излучения, чувствительного для всей исследованной спектральной области, были использованы: в области 0.8—1.0 мкм охлаждаемый азотом фотумножитель ФЭУ-62, а в области 1.0—3.0 мкм охлаждаемое фотосопротивление PbS. В первом случае излучение образца попадало через монохроматор МДР-2 на ФЭУ-62, сигнал с которого регистрировался усилительной системой в режиме синхронного детектирования, во втором случае перед PbS устанавливался монохроматор SPM-2.

2. Экспериментальные результаты

А) Оптическое гашение фотопроводимости. На рис. 1 приведены спектры оптического гашения (ОГ) ФП в температурной области 25 ÷ 150 К для образца GaAs, деформированного на 5 %. Наличие после деформации в этих кристаллах отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП) и низкочастотных электрических неустойчивостей [10] не позволило проводить измерения при $T < 25$ К. Из рисунка видно, что при температуре 25 К в спектральной характеристике проявля-

ются два максимума с энергией $E_1 \approx 0.62$ эВ и $E_2 \approx 0.96$ эВ. С повышением температуры наблюдается уменьшение амплитуды гашения фототока, которое при 150 К практически пропадает.

Изучение зависимости ОГ ФП от степени деформации показало, что гашение проявляется уже при $\epsilon \approx 0.5\%$. Дальнейшее увеличение степени деформации приводит к возрастанию его амплитуды и при $\epsilon \approx 5\%$ достигает максимального значения, составляя 90% от величины фототока.

Исследования поляризационной зависимости спектра гашения показали, что $P = (P_{\parallel} - P_{\perp}) / (P_{\parallel} + P_{\perp}) \approx 0.2$, т. е. при равных интенсивностях падающего света амплитуда гашения в случае, когда вектор поляризации направлен параллельно плоскости скольжения дислокаций больше, чем в перпендикулярной поляризации.

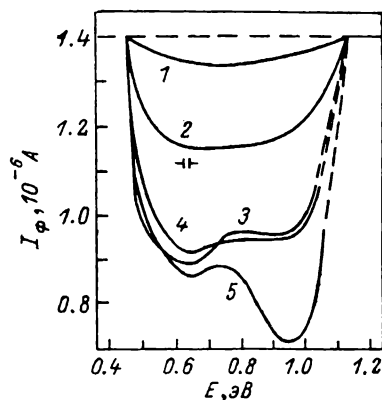


Рис. 1. Спектральная зависимость оптического гашения фотопроводимости в кристаллах GaAs с дислокациями ($\epsilon \approx 5\%$) для температур, К: 1 — 140, 2 — 130, 3 — 100, 4 — 75, 5 — 25.

Штриховая кривая соответствует уровню фототока при освещении межзонным светом.

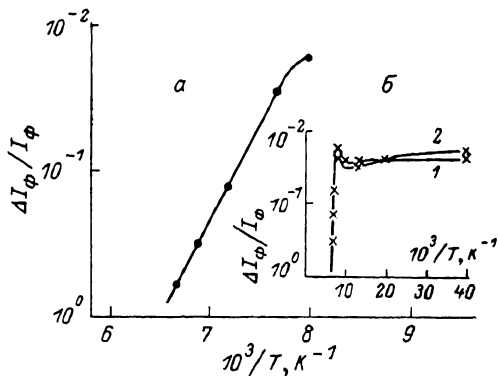


Рис. 2. Температурная зависимость относительной величины оптического гашения фотопроводимости.

а — в интервале 125 ÷ 150 К при освещении ИК светом с энергией 0.62 эВ; б — в интервале 25 ÷ 150 К при освещении ИК светом с энергией 0.62 эВ (1) и 0.96 эВ (2).

Ранее [11] при исследовании ОГ ФП в кристаллах CdSe было показано, что, изучая температурную зависимость относительной величины гашения, можно определить энергию активации ответственного за гашение «центра» (в частности, центра «медленной» рекомбинации в кристаллах A^2B^6). Определенная подобным образом энергия, как правило, с хорошей точностью совпадает с данными, полученными другими независимыми методами (рис. 2). Аналогичная обработка экспериментальных результатов дает величину энергии активации, равную 0.52 эВ, что неплохо согласуется со спектральными исследованиями (0.62 эВ). Наблюдаемая разница в энергиях 0.1 эВ может быть обусловлена эффектом Франка—Кондона.

Б) Ф о т о л ю м и н е с ц е н ц и я. Основным результатом при изучении ФЛ заключается в обнаружении двух новых полос излучения в пластически деформированных кристаллах арсенида галлия (рис. 3). Первая полоса РИ имеет основной максимум, положение которого меняется в зависимости от интенсивности падающего света, в интервале 1.358 ÷ 1.363 эВ и два дополнительных максимума 1.324 и 1.286 эВ. Вторая, значительно менее интенсивная полоса, имеет максимум излучения 0.72 ± 0.04 эВ.

Прежде чем перейти к более детальному изложению экспериментальных результатов, полученных при исследовании указанных полос излучения, остановимся на анализе спектров РИ контрольного образца. Предварительное исследование ФЛ исходного образца позволило выявить следующие линии в спектральной области краевого излучения: 1.516 эВ — экситонная полоса, наличие которой указывает на «чистоту» исследуемых кристаллов; 1.489 эВ — донорно-акцепторная (Д—А) полоса; и 1.454 эВ — фоновое повторение Д—А полосы. Из сравнения кривых контрольного и

пластически деформированного образцов видно, что деформация приводит к существенному уменьшению интенсивности указанных полос излучения. В низкоэнергетической области спектра недеформированного кристалла наблюдается еще одна полоса излучения с максимумом 0.95 эВ. Поведение данной полосы излучения после пластической деформации совпадает с результатами, полученными ранее [12], поэтому не будем на ней останавливаться. Отметим только, что ее интенсивность также уменьшается с деформацией.

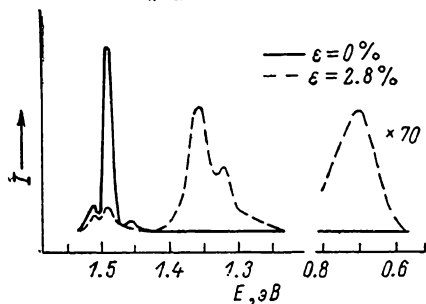


Рис. 3. Спектральная зависимость фотолюминесценции контрольного (непрерывная кривая) и деформированного (штриховая кривая) образцов. Температура измерения 10 К.

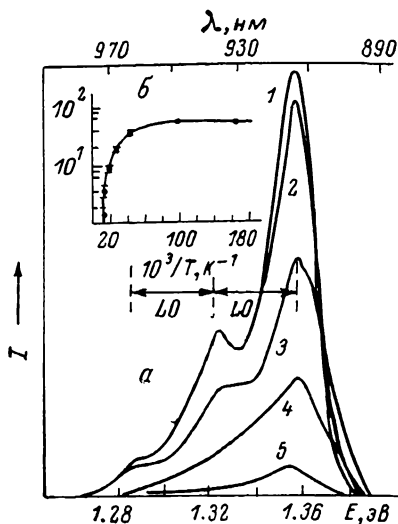


Рис. 4.

а — спектр фотолюминесценции полос излучения 1.358, 1.324 и 1.286 эВ при температурах, К: 1 — 4.2, 2 — 10, 3 — 25, 4 — 45, 5 — 70. Точность измерения 0.7 мэВ. б — температурная зависимость полосы излучения 1.358 + 1.363 эВ.

Спектральная зависимость полосы излучения с основным максимумом $E_1 = 1.358$ эВ для различных температур приведена на рис. 4, а, интенсивность возбуждающего света $6 \cdot 10^{16}$ фот/см²·с. Характерной особенностью

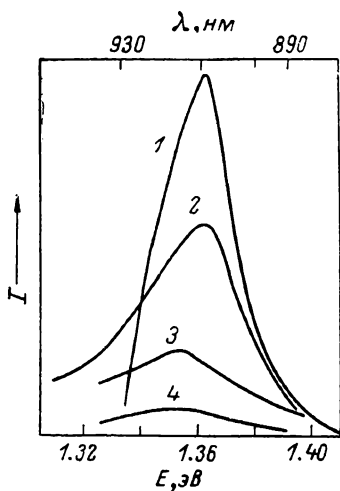


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции полосы излучения 1.363 эВ при температурах, К: 1 — 11, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 75.

Точность измерения 0.7 мэВ.

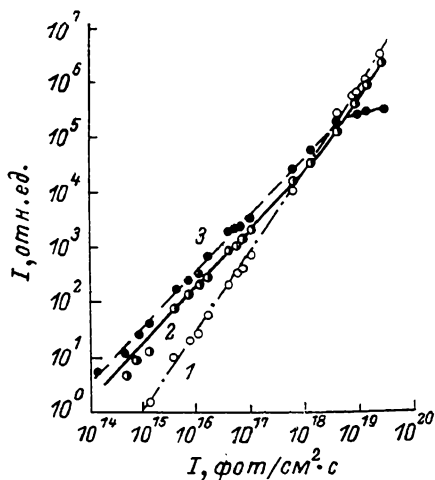


Рис. 6. Зависимость фотолюминесценции от интенсивности возбуждающего света для полос излучения 1.516 (1), 1.489 (3) и 1.36 эВ (2). $T = 10$ К.

данной полосы излучения является проявление «плеча» в коротковолновой спектральной области при повышении температуры от 4.2 до 25 К. Наблюдается на длинноволновом крыле структура с хорошей точностью совпадает с величиной продольного оптического фонона арсенида галлия. При

повышении температуры интенсивность всех отмеченных полос падает, и при $T \geq 100$ К излучение практически исчезает (рис. 4, б).

Повышение интенсивности лазерного излучения до 10^{20} фот/см²·с приводит к смещению максимума ФЛ на 5 мэВ, что соответствует энергии 1.363 эВ (рис. 5). При этом исчезает характерная особенность температурной зависимости и структура на длинноволновом крыле спектра ФЛ, которые наблюдаются при низких интенсивностях света. На рис. 6 показана зависимость ФЛ от интенсивности возбуждающего света для полос излучения с максимумами 1.516, 1.489 и 1.358–1.363 эВ (рис. 3). Следует отметить, что если полоса излучения, соответствующая Д–А переходу (1.489 эВ), достигает насыщения при $I \approx 5 \cdot 10^{18}$ фот/см²·с, то зависимость интенсивности полосы излучения с энергией $E_1 \approx 1.36$ эВ, наоборот, при

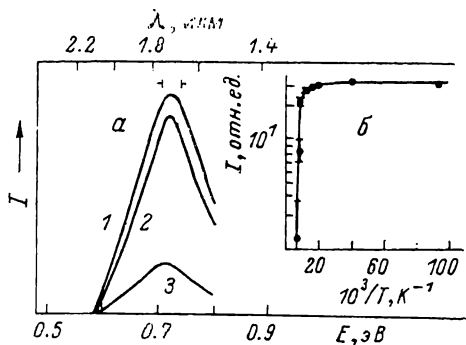


Рис. 7.

а — спектр фотолюминесценции полосы 0.72 эВ при температурах, К: 1 — 10, 2 — 100, 3 — 125.
б — температурная зависимость полосы 0.72 эВ.

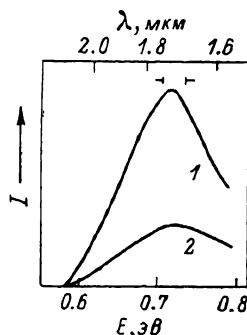


Рис. 8. Спектральная зависимость полосы излучения с максимумом 0.72 эВ.

1 — без дополнительного освещения, 2 — при дополнительном освещении ИК светом. $T=10$ К.

$I > 10^{19}$ фот/см²·с становится более крутой. Интенсивность экситонной полосы излучения с энергией 1.516 эВ во всем исследуемом интервале интенсивностей растет по закону $I^{1.5}$.

Спектральная зависимость полосы излучения с максимумом $E_2 \approx 0.72$ эВ показана на рис. 7, а. Видно, что если в температурном интервале 4.2–100 К интенсивность данной полосы излучения меняется слабо, то дальнейшее увеличение температуры от 100 до 150 К приводит к резкому уменьшению квантового выхода люминесценции (рис. 7, б). Температурная зависимость полосы излучения 0.72 эВ совпадает с температурным поведением ОГ ФП. Это позволяет предположить, что за указанные процессы ответственны одни и те же состояния в запрещенной зоне GaAs. В связи с этим аналогично случаю ОГ ФП было интересно исследовать влияние дополнительного ИК света на интенсивность ФЛ. На рис. 8 приведена зависимость интенсивности излучения с $E_2 \approx 0.72$ эВ при освещении образца светом с энергией $0.5 \leq E < 0.7$ эВ. Видно, что, как и в случае ОГ ФП, наблюдается заметное уменьшение интенсивности излучения (ОГ ФЛ).

3. Обсуждение результатов

Обнаруженное в настоящей работе явление ОГ ФП можно объяснить с помощью так называемой двухцентральной модели Бьюба—Роуза [13, 14]. Допустим, что в результате облучения кристалла межзонным светом рекомбинация электронно-дырочных пар происходит через центры «медленной» рекомбинации. Последующее облучение кристалла ИК светом с энергией порядка глубины залегания этих центров может приводить к переходу дырок в валентную зону с последующим захватом их на центры «быстрой» рекомбинации. Другими словами, селективное поглощение ИК света приводит к перекачке канала рекомбинации. Так как сечение захвата электронов центрами «быстрой» рекомбинации существенно больше, то это

приводит к уменьшению времени жизни электронов, а следовательно, и к снижению концентрации электронов в зоне проводимости. В рамках этой модели можно предположить, что расположенные в запрещенной зоне локальные состояния, которые появляются только после введения в кристалл дислокаций и являются центрами «медленной» рекомбинации. Следует подчеркнуть, что, согласно экспериментально полученным данным, в спектральной характеристике ОГ ФП проявляются два уровня «медленной» рекомбинации (рис. 1, $T=25$ К). Необходимо отметить, что, если положение уровня, соответствующего коротковолновому максимуму ОГ не вызывает сомнений, то положение второго уровня оказывается неоднозначным. Так, например, один из возможных вариантов расположения уровней такой, что оба уровня находятся на расстоянии 0.45 и 0.7 эВ от края валентной зоны. Определение энергетического положения уровней производилось по краю длинноволновой компоненты спектра гашения. Приведенная схема энергетических уровней согласуется с результатами работы [9]. Другой возможный вариант расположения уровней показан на рис. 9. Оптические переходы, соответствующие состояниям, ответственным за ОГ ФП, указаны стрелками вверх. Следует отметить,

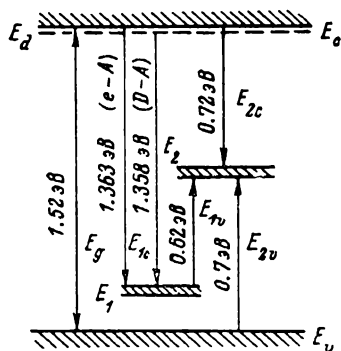


Рис. 9. Энергетическая схема новых состояний в запрещенной зоне GaAs после введения дислокаций.

что оптический переход, соответствующий ОГ ФП с энергией $E_{1c} \approx 0.62$ эВ, определялся по положению второго максимума, а не по его длинноволновой компоненте, так как в этом случае происходит «межцентровый» переход.

Такая схема расположения уровней удовлетворительно согласуется с результатами исследования ФЛ в пластически деформированных кристаллах GaAs. Согласно результатам по ФЛ, этим состояниям соответствуют оптические переходы с энергиями $E_{1c} \approx 1.36$ эВ и $E_{2c} \approx 0.72$ эВ (указаны стрелками вниз на рис. 9).

Так как указанные линии РИ и ФП, а также ранее обнаруженное явление ОДП и низкочастотные осцилляции [10] проявляются в кристалле после его предварительной деформации и учитывая тот факт, что все эти явления пропадают при одной и той же температуре 150 К, можно предположить, что за все эти процессы ответственны одни и те же состояния. Подтверждением сказанного может служить и одновременное гашение ФП и РИ с энергией 0.72 эВ при освещении кристалла дополнительным ИК светом с энергией $0.5 \leq E < 0.7$ эВ.

С целью уточнения возможной природы новых состояний были проведены исследования влияния термического отжига на явления ФЛ, ОГ ФП и ОДП. Известно, что при $T > 700$ °С в кристаллах GaAs происходит отжиг собственных точечных дефектов [15]. Поэтому предполагалось, что если за указанные явления ответственны собственные точечные дефекты, которые могли образоваться в процессе пластической деформации, то после термической обработки можно ожидать, например, уменьшение амплитуды РИ. Однако экспериментально установлено, что термический отжиг деформированного образца при $T=900$ °С в течение 5 часов не приводит к каким-либо существенным изменениям спектров ОГ ФП, ОДП и электрических неустойчивостей, а также полосы излучения 0.72 эВ. Что касается полосы 1.36 эВ, то отжиг не только не уменьшает, но и, наоборот, приводит к возрастанию полосы в 7–10 раз. Этот факт позволяет исключить из рассмотрения собственные точечные дефекты и отдать предпочтение дислокационной природе уровней «медленной» рекомбинации. Возра-

станции ФЛ, вероятно, свидетельствует об уменьшении концентрации безызлучательных центров рекомбинации после отжига точечных дефектов. Это позволяет исключить и возможность участия примесных дефектов. Таким образом, можно предположить, что появившиеся в запрещенной зоне GaAs новые состояния имеют дислокационную природу. Подтверждением этого являются результаты измерения поляризационной зависимости ОГ ФП.

Аномальный температурный ход полосы излучения с энергией $E_1 \approx 1.36$ эВ и ее зависимость от интенсивности света можно удовлетворительно описать в рамках следующей модели. Допустим, что РИ обусловлено захватом на глубокие акцепторные состояния как свободных носителей из зоны проводимости ($e-A$), так и электронов, локализованных на донорах ($D-A$). Тогда в случае низких температур основной вклад в рекомбинационное излучение GaAs будут давать $D-A$ переходы. С повышением температуры наблюдается термическая ионизация доноров, что приводит к «перекачке» канала рекомбинации и основной вклад в РИ будут давать оптические переходы $e-A$. В рамках этой модели смещение максимума РИ должно соответствовать глубине залегания донорного уровня. Аналогичное явление наблюдается и в случае увеличения интенсивности лазерного излучения. В частности, при низких интенсивностях возбуждающего света преобладает оптический переход $D-A$, как было показано на рис. 4. С повышением интенсивности света наступает насыщение $D-A$ канала рекомбинации, в то время как оптический переход, связанный с каналом $e-A$, продолжает расти. Это вновь приведет к смещению максимума ФЛ в коротковолновую область на глубину залегания донорного уровня (рис. 5). Определенная из экспериментальных данных величина смещения максимума ФЛ составляет величину 5 мэВ, что не плохо согласуется с известными данными глубины донорного уровня в арсениде галлия. Данная модель также подтверждается более резким возрастанием полосы излучения $E_1 \approx 1.36$ эВ при высоких интенсивностях возбуждающего света (рис. 6), когда излучательные переходы, связанные с мелкими донорами, насыщаются. Что касается других возможных механизмов изменения максимума ФЛ в коротковолновую область спектра, то они, как правило, приводят к монотонному смещению положения максимума. Это убеждает в правильности выбранной модели.

Итак, анализ результатов, полученных при исследовании ФП и ФЛ и их сравнение с литературными данными для кристаллов GaAs, содержащих различные дефекты (например, EL_2 , Cr, O, Cu и др.) [16-19], позволяет предположить, что за наблюдаемые в работе «деформационные» состояния, энергетическое положение которых приведено на рис. 9, ответственны дислокации (или сложные образования, которые вводятся только после пластической деформации). Что касается наличия двухуровневой системы, то, как показано [20], в случае дислокации это может быть обусловлено расщеплением полной дислокации на частичные. Альтернативное объяснение полученных спектров ФЛ и ФП может быть дано на основании модели образования глубоких состояний, обусловленных оборванными связями на дислокациях (уровень E_2 рис. 9), и мелких состояний, связанных с полями их упругих напряжений, т. е. деформационного потенциала.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Ю. А. Осипьяну за обсуждение и критические замечания к статье и Н. Г. Мильвидскому за любезное предоставление кристаллов арсенида галлия.

Л и т е р а т у р а

- [1] Esquivel A. L., Sen S., Lin W. N. J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, N 6, p. 2588-2603.
- [2] Nakata N., Ninomiya T. J. Phys. Soc. Jap., 1977, vol. 42, N 1, p. 552-558.
- [3] Gminner D., Labusch R. J. Phys. C, 1979, vol. 40, N 6, p. 75-79.
- [4] Lin A. L., Bube R. H. J. Appl. Phys., 1975, vol. 46, N 12, p. 5302-5304.
- [5] Heinke W., Queisser H. J. Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 33, N 18, p. 1082-1084.
- [6] Böhm K., Gwinner D. Appl. Phys., 1978, vol. 17, N 2, p. 155-157; Böhm K., Fischer B. J. Appl. Phys., 1979, vol. 50, N 8, p. 5453-5460.

- [7] Освенский В. Б., Прошко Г. П., Грекова С. Н. ФТТ, 1971, т. 13, № 6, с. 1685—1689.
- [8] Воненко В. И., Глинчук К. Д., Лукат К. ФТП, 1980, т. 14, № 5, с. 1003—1006.
- [9] Nakata H., Ninomiya T. J. Phys. Soc. Jap., 1979, vol. 47, N 6, p. 1912—1919.
- [10] Bagdjev E. G., Shikhsaidov M. Sh. Phys. St. Sol. (a), 1982, vol. 73, N 1, p. 287—292.
- [11] Lashkarev V. E., Sheinkman M. K. Phys. St. Sol., 1965, vol. 11, N 1, p. 429—441.
- [12] Баженов А. В., Красильникова Л. А. ФТТ, 1981, т. 23, № 12, с. 3558—3563.
- [13] Rose A. Phys. Rev., 1955, vol. 97, N 2, p. 322—326. Пер. Сб. Проблемы физики полупроводников / Под ред. Бонч-Бруевича. М.: ИЛ, 1957, с. 130.
- [14] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962. 560 с.
- [15] Ланг Д. В. Сб. Точечные дефекты в твердых телах. М.: Мир, 1979, с. 187—220.
- [16] Meyer B. R., Spaeth J. M. J. Phys. C, 1985, vol. 18, N 4, p. L99—L103.
- [17] Leach M. F., Ridley B. K. J. Phys. C, 1978, vol. 11, N 11, p. 2249—2263.
- [18] Lin A. L., Vube R. H. J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, N 5, p. 1859—1867.
- [19] Алферов Ж. И., Гарбузов Д. Э., Морозов Е. М. ФТТ, 1966, т. 8, № 11, с. 3236—3240.
- [20] Мдиванян Б. Э., Спигирева И. И., Ходос Н. И., Шихсаидов М. Ш. Тезисы V Международной конференции «Свойства и структура дислокаций в полупроводниках». М., 1986. 154 с.

Институт физики твердого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
16 июля 1987 г.