

ВЛИЯНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА СПЕКТР КРАЕВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОГО АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Доманевский Д. С., Жоховец С. В.

По данным краевой люминесценции n -GaAs определен радиус R_0 области вокруг излучающего центра, в которой имеет место корреляция в распределении примесей. Вне этой области расположение примесей является случайным. Величина R_0 заметно превышает радиус первой координационной сферы, вследствие чего уширение энергетических состояний неравновесных дырок, локализующихся на излучающих центрах, оказывается меньшим, чем в случае полностью случайного распределения примесей.

Цель настоящей работы — изучение корреляции в распределении примесей в сильно легированном n -GaAs. Для этого анализировалось уширение σ энергетических состояний локализующихся на излучающих центрах неравновесных дырок, величина которого может быть найдена по спектрам краевой люминесценции [1-3]. Уширение связано в основном с двумя причинами: случайным распределением легирующих примесей вокруг излучающего центра [1] и флуктуациями в расстояниях между компонентами излучающего центра [3]. В обоих случаях корреляция должна вести к определенному упорядочению в распределении примесей и, следовательно, к уменьшению уширения. Согласно [3], состояния акцепторного типа, ответственные за краевую люминесценцию в n -GaAs: Te, обусловлены скоплением двух или трех доноров (Te_{As}), связанных глубоким акцептором (V_{Ga}). Расстояние между компонентами такого излучающего центра порядка постоянной решетки, а энергия их взаимодействия при температуре роста кристалла превышает тепловую. Поэтому следует ожидать, что в пределах излучающего центра корреляция играет существенную роль, если только условия роста кристалла не являются сильно неравновесными. Если проанализированы данные по люминесценции кристаллов, полученных в условиях, близких к равновесным. В связи с этим предполагалось, что уширение обусловлено в основном случайным распределением примесей и других заряженных дефектов. Однако, как показывают результаты, изложенные далее, вблизи излучающих центров, ответственных за краевую люминесценцию, оно не является полностью случайным.

При случайном распределении примесей вероятность $G(R)$ найти на расстоянии R от какого-либо точечного дефекта кристаллической решетки атом легирующей примеси имеет единственный максимум, расположенный при $R_m = (2\pi N)^{-1/3}$, где N — концентрация примесей [4]. Если между рассматриваемыми дефектами и атомами примеси действуют силы притяжения, то, как показали с помощью статистических методов Фуосс и Рейс [5-7], $G(R)$ имеет два пика: при $R=a$ (где a — расстояние максимального сближения дефекта и атома примеси) и при $R=c$ (вблизи $R=R_m$). Между этими двумя максимумами при некотором $R=b$ функция $G(R)$ достигает минимума. Для пар дефект—примесь с $R < b$ энергия взаимодействия превышает энергию теплового движения и растет по мере уменьшения R . Поэтому для таких R существенную роль играют эффекты корреляции, приводящие к спариванию дефекта и атома примеси,

причем в равновесии преобладают пары с малым расстоянием. Так, число пар с расстоянием между компонентами, соответствующими радиусу второй координационной сферы, составляет менее 10 % от числа пар, являющихся ближайшими соседями ($R=a$) [8]. При $R > b$ энергия взаимодействия становится пренебрежимо малой по сравнению с тепловой, вследствие чего распределение пар по расстояниям можно считать случайным, а дефект и примесь, находящиеся на расстоянии $R > b$, рассматривать как фактически свободные. Для оценки отметим, что в случае чисто кулоновского взаимодействия $b=e^2/2\epsilon kT$, где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость, k — постоянная Больцмана, T — температура [4]. При 750 °C для GaAs $b \approx 6.5$ Å. Согласно этой оценке, в области порядка 2–3 постоянных решетки эффекты корреляции

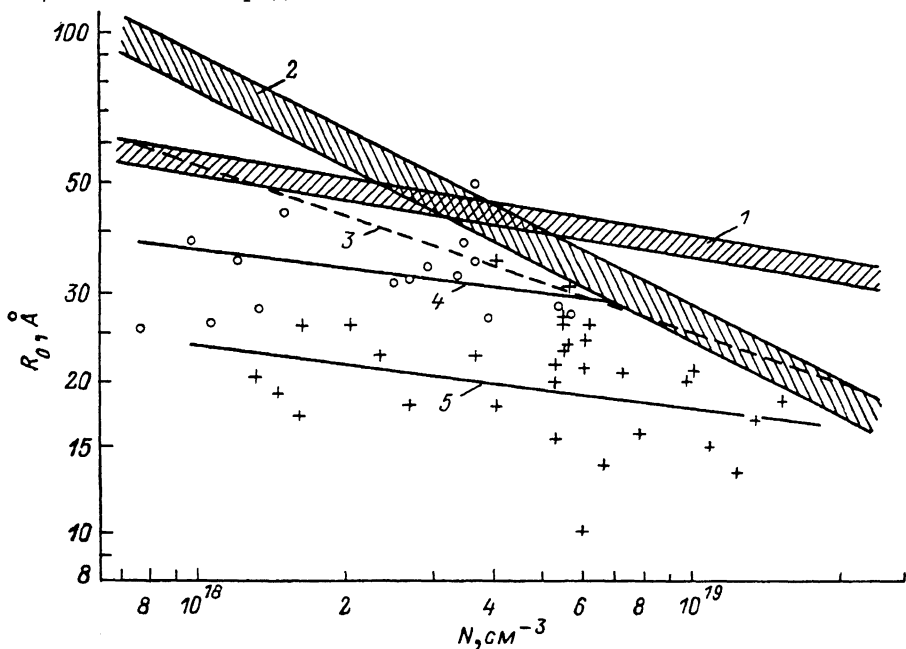


Рис. 1. Зависимость R_0 от концентрации примесей для GaAs:Te, полученного газовой эпитаксией (4) и по методу Чохральского (5).

1 — радиус экранирования электронами R_s при 80 К для степени компенсации от 0.1 до 0.4; 2 — радиус примесного экранирования R_{DH} при температуре замораживания диффузии примесей от 700 до 1100 °C; 3 — наиболее вероятное расстояние R_m между примесями при случайном распределении.

должны играть существенную роль даже при температуре плавления полупроводника.

Распределение $G(R)$, устанавливающееся при низких температурах ($T \leq 300$ К) после охлаждения кристалла, соответствует частичному равновесию, поскольку, например, температуры замораживания диффузии различны для различных примесей и дефектов. При этом существенным является исходное высокотемпературное распределение $G(R)$ при температуре роста. Его вид определяется взаимодействием примесей и дефектов и экранированием этого взаимодействия как самими примесями и дефектами, так и свободными электронами и дырками, участие которых в экранировании расширяет область применимости теории со случайным распределением примесей [9].

Исходя из изложенного и с учетом результатов [3], микроструктуру излучающих центров, определяющих краевую люминесценцию в сильно легированном n -GaAs:Te, можно представить следующим образом. Это — скопление двух или трех мелких доноров (Te_{As}), связанных глубоким дефектом (V_{Ga}). Размеры его порядка постоянной решетки. Центр способен захватывать неравновесную дырку, после чего она излучательно рекомбинирует со свободным электроном. Он формируется в процессе роста и охлаждения кристалла, причем эффекты корреляции ведут к тому, что непосредственно прилегающая к излучающему центру область кристалла обеднена атомами теллура. Это может быть как

следствием стягивания их к центральному дефекту, так и следствием того, что при температуре роста или охлаждения кристалла присоединение большего числа доноров к излучающему центру оказывается энергетически невыгодным, и они удаляются от него. Учитывая сказанное ранее, расположение примесных атомов и других заряженных дефектов вокруг излучающего центра можно считать случайным, однако таким, что ближайший заряженный сосед находится от излучающего центра на расстоянии, не меньшем, чем некоторое R_0 , причем $R_0 > a$ (расстояние максимального сближения для GaAs составляет 2.44 Å). Случайность в расположении заряженных соседей приводит к уширению энергетических уровней захватываемых излучающими центрами неравновесных дырок. Однако это уширение будет меньшим, чем при полностью случайном распределении примесей, когда ближайший сосед может оказаться сколь угодно близко. Этот вывод согласуется с результатами [2, 3], согласно которым

$$\sigma < \gamma, \quad (1)$$

где σ — параметр гауссовской аппроксимации для плотности энергетических состояний неравновесных дырок, локализующихся на излучающих центрах, найденный путем анализа формы полосы краевой люминесценции сильно легированного n -GaAs, а γ — величина среднеквадратичной флуктуации примесного потенциала, рассчитанная в предположении случайного распределения легирующих примесей [10]. Анализ данных по межзонному поглощению света в n -GaAs также показывает [11], что уширение энергетических состояний неосновных носителей удовлетворяет соотношению (1).

В работе [1] установлено, что гауссовское уширение примесной зоны выражается следующим образом:

$$\sigma = \gamma \exp(-2R_0/R_s), \quad (2)$$

где R_s — радиус экранирования, R_0 — расстояние максимального сближения примесей. Аналогично выражается и параметр хвостов плотности состояний в сильно легированном полупроводнике [12]. Из (2) вытекает, что $\sigma < \gamma$. Однако, если $R_0 = a$, то, учитывая, что при температуре эксперимента $a \ll R_s$, получим $\sigma \approx \gamma$.

При температуре измерений люминесценции (80 K) радиус экранирования R_s в сильно легированном n -GaAs определяется вырожденными электронами. Поэтому формула (2) позволяет по экспериментально измеренным значениям σ , концентрациям электронов n и ионизованных примесей N определить R_0 и сравнить эти величины для материалов, полученных в различных условиях. Соответствующие данные для GaAs: Те приведены на рис. 1. Здесь же полосой 1 показана область значений радиуса экранирования $R_s = \frac{1}{2} (\pi/3)^{1/2} a_0^{1/2} n^{-1/2}$ при 80 K (a_0 — радиус Бора для электрона в GaAs), соответствующая степени компенсации от 0.1 до 0.4, полосой 2 — область значений радиуса примесного экранирования $R_{DH} = (ekT_3/4\pi e^2 N)^{1/2}$, соответствующая температуре замораживания диффузии примесей T_3 от 700 до 1100 °C, прямой 3 — наиболее вероятное расстояние $R_m = (2\pi N)^{-1/2}$ между примесями при их случайном распределении. Видно, что практически для всех образцов $R_0 < R_m$, т. е. распределение атомов Те вокруг излучающих центров действительно носит случайный характер. С другой стороны, R_0 достаточно велико по сравнению с постоянной решетки. Следовательно, эффекты корреляции в пределах излучающего центра также играют существенную роль. Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, можно заключить, что величины R_0 в случае газовой эпитаксии больше, чем для материала, выращенного по методу Чохральского. Соответствующие усредненные прямые 4 и 5 описываются зависимостью $R_0 = AN_1^{-1/2}$, где $N_1 = 10^{-18} N$ (см⁻³), $A = 36.6$ для газовой эпитаксии и 23.6 Å для метода Чохральского. Это различие может быть обусловлено различием исходных распределений $G(R)$. В случае роста, по Чохральскому, значение b должно быть меньше, чем при газовой эпитаксии, поскольку температура более высокая и в экранировании зарядов участвует большее количество электронов, дырок и собственных точечных дефектов, концентрации которых могут быть сравнимы с концентрацией легирующей примеси [13]. Существенная роль температуры,

от которой происходит закалка, показана на рис. 2. Видно, что с ростом температуры отжига с последующей закалкой R_0 уменьшается, достигая при 1000°C значений $\leq 10 \text{ \AA}$, что может приводить к образованию сложных многочастичных ассоциатов, в которых важным является не только кулоновское взаимодействие, но и образование устойчивой химической связи [14]. Ясно также, что вследствие возможности диффузии примесей и дефектов существенную роль играют и температура роста или отжига, и скорость охлаждения кристалла. Этим можно объяснить значительный разброс точек около усредненных прямых на рис. 1. Отметим, что для материалов, полученных в идентичных условиях на одной и той же технологической установке, разброс точек на зависимости σ (а следовательно, и R) от N оказывается относительно небольшим [3].

Обратим также внимание на слабую зависимость R_0 от N по сравнению с зависимостью R_m от N (рис. 1). Более того, с ростом N имеет место тенденция R_0

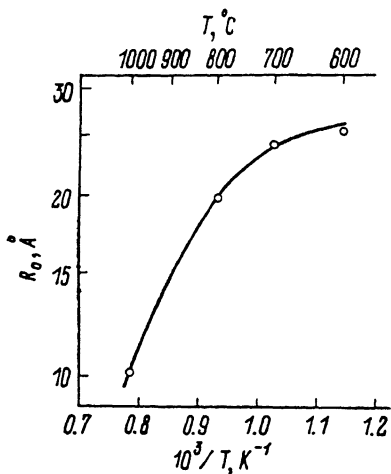


Рис. 2. Зависимость R_0 от температуры отжига с последующей закалкой для образца GaAs : Te, выращенного по методу Чохральского ($n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

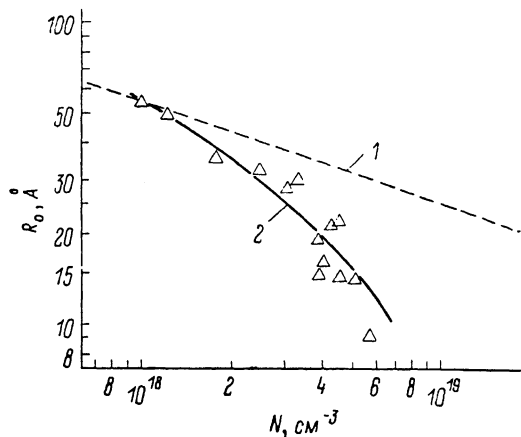


Рис. 3. Зависимость R_0 от концентрации примесей для n -GaAs : Si, полученного по методу Чохральского (2).

1 — наиболее вероятное расстояние R_m между примесями при случайном распределении.

стать больше, чем R_m . Это означает, что на стадии охлаждения существует область температур, в которой присоединение большего числа атомов Te к излучающему центру является энергетически невыгодным, и они удаляются от него.

На рис. 3 (кривая 2) показана зависимость R_0 от N для n -GaAs : Si, выращенного по методу Чохральского. Наклон в ее средней части описывается выражением $R_0 = AN^{-1}$, где $A \approx 60 \text{ \AA}$. В отличие от кристаллов, легированных теллуром, эта зависимость значительно сильнее, чем зависимость R_m от N . По-видимому, такое поведение обусловлено амфотерностью кремния, вследствие чего при любом эффективном заряде излучающего центра в кристалле имеется достаточное количество ионов, притягивающихся к нему. Как видно из рисунка, R_0 становится меньше 10 \AA при $N \sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что указывает на возможность образования многочастичных ассоциатов уже при относительно невысоком содержании кремния. Не исключено, что в состав таких ассоциатов входят также остаточные технологические примеси, например кислород [13, 15].

Таким образом, в работе показано, что корреляция в распределении примесей в сильно легированном n -GaAs играет существенную роль в пределах излучающего центра и некоторой прилегающей к нему области радиуса R_0 . Величина R_0 зависит от легирующей примеси, условий роста и охлаждения кристалла. Вне этой области распределение примесей является случайным, что обуславливает уширение σ энергетических состояний неравновесных дырок, локализуемых на излучающих центрах, причем величина этого уширения меньше, чем в случае полностью случайного расположения примесей и других заряженных дефектов структуры.

- [1] Morgan T. N. // Phys. Rev. 1965. V. 139. N 1A. P. A343—A348.
- [2] Елисеев П. Г. // Тр. ФИ АН СССР. 1970. Т. 52. С. 3—117.
- [3] Вилькоцкий В. А., Доманевский Д. С., Жоховец С. В., Красовский В. Б., Прокопья М. В. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 9. С. 1660—1666.
- [4] Reiss H., Fuller C. S., Morin F. J. // Bell. Syst. Techn. J. 1956. V. 35. N 3. P. 535—636.
- [5] Fuoss R. M. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 19. P. 5059—5061.
- [6] Reiss H. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. N 3. P. 400—407.
- [7] Юнович А. Э. // Излучательная рекомбинация в полупроводниках. М., 1972.
- [8] Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 656 с.
- [9] Гальперн Ю. С., Эфрос А. Л. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 6. С. 1081—1088.
- [10] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 2. С. 305—316.
- [11] Эфрос А. Л. // УФН. 1973. Т. 111. В. 3. С. 451—482.
- [12] Van Cong H. // Phys. St. Sol. (a). 1979. V. 56. P. 395—405.
- [13] Бублик В. Т., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. // Изв. вузов СССР. Физика. 1980. № 1. С. 7—22.
- [14] Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М., 1977. 240 с.
- [15] Камалов М. Н., Колесник Л. И., Мильвидский М. Г., Шершакова И. Н. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 159—163.

Белорусский политехнический институт
Минск

Получена 9.11.1988
Принята к печати 20.12.1988