

ОБ ОДНОЙ ОСОБЕННОСТИ ДОНОРА — СЕРЫ В GaP

Бирюлин Ю. Ф., Лагвилава Т. А., Мильвидский М. Г.,
Писаревская В. А., Соловьева Е. В., Чалдышев В. В.,
Шмарцев Ю. В.

Рассмотрено влияние кулоновского взаимодействия на энергию основного состояния донора — серы в легированном и не легированном редкоземельными и изовалентными примесями (РЗП и ИВП) GaP.

Особенности спектров примесного поглощения в области $6 \div 20$ мкм и температурной зависимости концентрации свободных электронов ($T=77 \div 300$ К) объясняются предположением о наличии в фосфиде галлия двух донорных уровней, связанных с серой. Энергия одного из этих уровней ($E \sim 0.104$ эВ) близка к энергии ионизации изолированного донора — серы, а другого — меньше этого значения на величину порядка кулоновской энергии взаимодействия с компенсирующими акцепторами. Примеси — индий, таллий, итербий — стабилизируют пространственное распределение мелких доноров и акцепторов.

Сложная структура зоны проводимости вызывает трудности в интерпретации свойств доноров VI группы в фосфиде галлия [1]. В данной работе рассматривается влияние кулоновского взаимодействия на энергию основного состояния серы в GaP

Эпитаксиальные слои GaP выращивали методом жидкофазной эпитаксии из расплавов, обогащенных галлием. Исследовали не легированные слои, а также слои, легированные In, Tl, Yb. Удельное сопротивление и коэффициент Холла определяли в температурном интервале $77 \div 300$ К. Все исследованные образцы имели электронный тип проводимости. Оптическое пропускание измеряли при 77 и 300 К в диапазоне длин волн $6 \div 20$ мкм на спектрометрах Spekdord M-80 и Perkin Elmer 9836. Исследования фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ проводили при 4.2 К с разрешением не хуже 0.2 эВ.

Для выделения примесной компоненты поглощения, как и в [1, 2], из экспериментального спектра вычиталась составляющая двухфононного поглощения, измеренная на высокоомных образцах GaP. Типичные спектры примесного поглощения при 77 и 300 К приведены на рис. 1, а. Из рисунка видно, что в области $6 \div 20$ мкм коэффициент поглощения изменяется не монотонно. Следует отметить, что в отличие от [1] в ряде образцов нами наблюдались два максимума поглощения, а не один, что, по-видимому, свидетельствует об участии в поглощении двух мелких доноров. При понижении температуры коэффициент поглощения возрастает, что обусловлено увеличением числа нейтральных доноров.

Расчет концентрации нейтральных доноров (D_1^0 и D_2^0) и их энергий ионизации ε_i (ε_1 и ε_2) из спектров поглощения выполнялся с использованием выражения для коэффициента поглощения водородоподобными центрами [3]

$$\alpha = D^0 \frac{128\pi^2 e^2 h}{3 \lambda m^* c} \left(\frac{E_{\text{eff}}}{E_0} \right)^2 \left(\frac{m^*}{m} \right)^2 \frac{(h\omega - \varepsilon_i)^{3/2} \varepsilon_i^3}{(h\nu)^2},$$

где λ — показатель преломления, $E_{\text{eff}}/E_0=3$ [4, 5], E_{eff} — эффективное электрическое поле на центре, E_0 — среднее поле. Концентрация нейтральных доноров при 77 К принималась равной разности полных концентраций доноров и акцепторов $D^0 = D - A$. Расчетный спектр суммарного поглощения доноров

с параметрами D_1 , D_2 , ϵ_1 и ϵ_2 , обеспечивающими наилучшее согласие с экспериментом, приведен на рис. 1, б (сплошные кривые). Значения подгруппных параметров приведены в таблице. Из таблицы видно, что для всех образцов энергия ϵ_2 практически одинакова и составляет (0.104 ± 0.002) эВ, а энергия ϵ_1 варьируется в пределах $0.055 \div 0.091$ эВ.

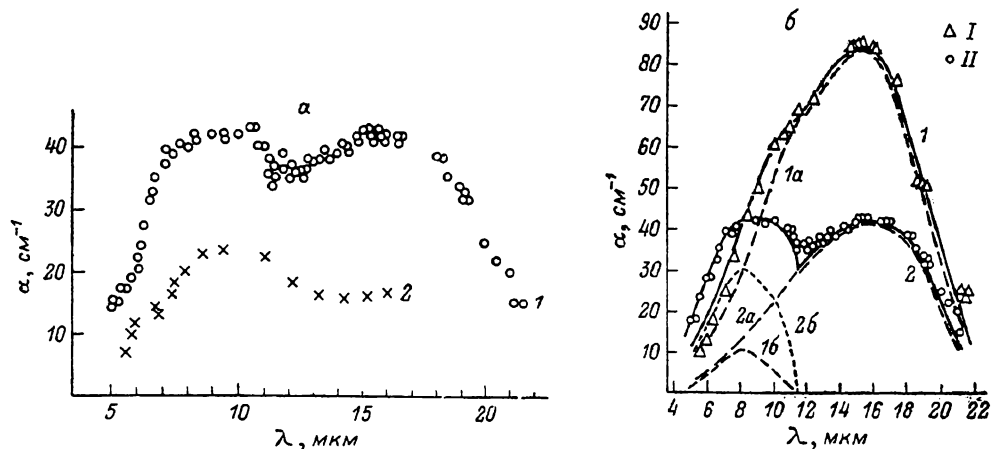


Рис. 1. Спектры примесного поглощения в GaP при разных температурах.

T , К: а) 1 — 77, 2 — 300; б) 77 К; кривые — расчет, точки — эксперимент.

На рис. 2 представлены типичные температурные зависимости концентрации электронов в исследованных слоях. Анализ температурной зависимости концентрации электронов проводился путем решения уравнения нейтральности с учетом присутствия двух типов доноров

$$n + A = \frac{D_1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_1 - F}{kT}\right)} + \frac{D_2}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_2 - F}{kT}\right)},$$

где k — постоянная Больцмана, F — уровень Ферми. Результаты расчета D_1 , D_2 , ϵ_1 и ϵ_2 представлены в таблице и в виде зависимости сплошными кривыми на рис. 2.

Образец	Электрические измерения				Оптические измерения				Концентрация
	ϵ_1 , эВ	D_1	D_2 , см	A	D_1^0 , см	D_2^0 , см	ϵ_1 , эВ	ϵ_2 , эВ	
113	0.086	$1.3 \cdot 10^{17}$	$2.9 \cdot 10^{16}$	$4.4 \cdot 10^{16}$	$8.4 \cdot 10^{16}$	$3.0 \cdot 10^{16}$	0.086	0.106	н. л.
112	0.083	$7.8 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{15}$	$3.5 \cdot 10^{16}$	$4.3 \cdot 10^{16}$	—	0.083	—	
177	0.085	$2.8 \cdot 10^{17}$	$2.8 \cdot 10^{16}$	$1.4 \cdot 10^{17}$	$1.2 \cdot 10^{17}$	—	0.087	—	
мк	0.062	$5.0 \cdot 10^{17}$	$4.3 \cdot 10^{16}$	$2.7 \cdot 10^{17}$	$2.8 \cdot 10^{17}$	$5.9 \cdot 10^{16}$	0.062	0.104	
194	0.057	$6.9 \cdot 10^{17}$	$5.8 \cdot 10^{16}$	$6.7 \cdot 10^{17}$	$4.1 \cdot 10^{16}$	$5.5 \cdot 10^{16}$	0.055	0.104	
178	0.086	$1.1 \cdot 10^{17}$	$1.1 \cdot 10^{16}$	$5.2 \cdot 10^{16}$	$4.8 \cdot 10^{16}$	—	0.085	—	
239	0.081	$2.5 \cdot 10^{17}$	$2.5 \cdot 10^{16}$	$6.0 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{17}$	—	0.081	—	S
259	0.068	$9.1 \cdot 10^{17}$	$2.0 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{17}$	$7.0 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{17}$	0.070	0.106	
192	0.090	$2.2 \cdot 10^{17}$	$1.1 \cdot 10^{16}$	$1.1 \cdot 10^{17}$	$9.5 \cdot 10^{16}$	—	0.090	—	н. л.
43	0.068	$8.5 \cdot 10^{17}$	$2.5 \cdot 10^{17}$	$3.0 \cdot 10^{17}$	$6.1 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{17}$	0.069	0.104	
209	0.063	$5.8 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$	$2.8 \cdot 10^{17}$	$3.5 \cdot 10^{17}$	—	0.063	—	Yb
212	0.062	$6.3 \cdot 10^{17}$	$1.0 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{17}$	$4.2 \cdot 10^{17}$	$9.0 \cdot 10^{16}$	0.062	0.105	
261	0.067	$9.1 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{16}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	$4.3 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{16}$	0.065	0.103	
260	0.058	$4.9 \cdot 10^{17}$	$4.0 \cdot 10^{16}$	$4.1 \cdot 10^{17}$	$8.2 \cdot 10^{16}$	$2.7 \cdot 10^{16}$	0.056	0.103	
262	0.084	$9.1 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$	$2.5 \cdot 10^{17}$	$6.0 \cdot 10^{17}$	—	0.108	—	Yb+S
254	0.075	—	—	—	$1.3 \cdot 10^{18}$	$4.0 \cdot 10^{17}$	0.075	0.104	In+S
251	0.091	$2.4 \cdot 10^{17}$	$1.2 \cdot 10^{16}$	$2.4 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{17}$	—	0.091	—	

Примечание. мк — монокристалл; н. л. — нелегированный.

Из таблицы видно, что имеет место незначительное хорошее согласие между результатами, полученными двумя независимыми методами. Энергия ϵ_2 , определенная из электрических измерений, во всех слоях составляет (0.105 ± 0.03) эВ, что также согласуется с результатами анализа спектра примесного поглощения.

Зависимости энергии ϵ_1 от концентрации компенсирующих остаточных акцепторов в слоях GaP, легированных индием, таллием и иттербием, представлены на рис. 3, а. Уменьшение энергии активации доноров при увеличении концентрации акцепторов удовлетворительно описывается известным эмпирическим выражением

$$\epsilon = a - bA^{1/3}.$$

Обработка экспериментальных зависимостей методом наименьших квадратов показала, что как в легированных РЗП и ИВП, так и в нелегированных слоях величина a близка к энергии ϵ_2 и составляет $0.100 \div 0.104$ эВ. Величина b для трех групп образцов, представленных на рис. 3, а, варьируется в пределах $(4.8 \div 6.0) \times 10^{-8}$ эВ·см, т. е. близка по порядку величины к параметру кулоновского взаимодействия $e^2/\kappa = 1.3 \cdot 10^{-8}$ эВ·см.

Сопоставим полученные экспериментальные данные с теоретическими расчетами, учитывающими влияние случайного поля в системе и квантовые эффекты перекрытия, меняющие спектр состояний для модельных случаев высоких (Узаков—Эфрос [6]) и низких (Нгуен—Шкловский [7]) температур.

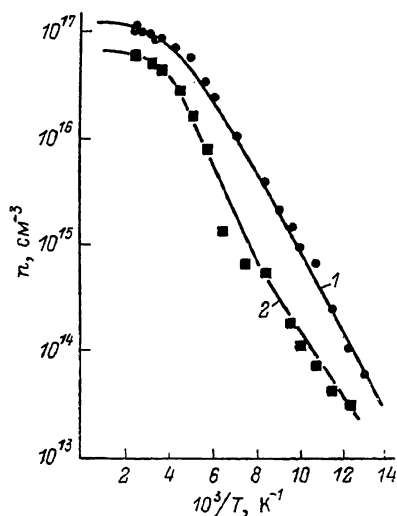


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации носителей заряда в GaP.

На рис. 3, б, в построены экспериментальные зависимости характеристических функций для моделей Узакова—Эфроса, Нгуена—Шкловского и результаты соответствующих теоретических расчетов. Видно, что наши экспериментальные данные не описываются моделью Нгуена—Шкловского, но согласуются с моделью Узакова—Эфроса с той же достоверностью, которая была достигнута ранее при исследовании энергии активации проводимости в карбиде кремния [8].

Таким образом, изменение энергии ϵ_1 скорее всего обусловлено влиянием электрических полей заряженных акцепторов. Аналогичные зависимости наблюдались ранее для различных мелких доноров в фосфиде галлия [3]. Отметим, что дисперсия экспериментальных точек на рис. 3, а для образцов, легированных ИВП, РЗП и нелегированных, составляет соответственно 0.14, 0.34 и 0.54. Уменьшение дисперсии свидетельствует, по нашему мнению, о том, что легирование изовалентными и редкоземельными примесями приводит, по-видимому, к определенной стабилизации пространственного распределения доноров и акцепторов.

Итак, данные электрических и оптических измерений показывают, что в эпитаксиальных слоях фосфида галлия присутствуют два донора. Заметим, что мы наблюдали два типа доноров и в монокристаллах GaP (см. таблицу). Возможно, что именно присутствие двух доноров не всегда позволяло согласовать результаты электрических и оптических измерений в работах [1, 2].

Для определения природы основных остаточных примесей в слоях нами были проведены исследования низкотемпературной фотолюминесценции. На рис. 4 представлен типичный спектр фотолюминесценции (ФЛ) при 4.2 К для образца GaP, легированного иттербием. Аналогичные спектры ФЛ на-

блюдались и для образцов GaP, легированных теллурием, иридием, а также нелегированных. Мы не обнаружили в спектрах каких-либо новых линий, которые можно было бы связать с ИВП In, Tl или РЗП Yb. Основными компонентами спектров являются [9]: 1) линия люминесценции экситона, связанного на азоте, $\hbar\omega = 2.3185$ эВ; 2) линия экситона, связанного на сере, $\hbar\omega = 2.311$ эВ; 3) линейчатый спектр излучения донорно-акцепторных пар $\hbar\omega = 2.30 \div 2.22$ эВ.

По характерной тонкой структуре спектра можно заключить, что донор и акцептор расположены в одной подрешетке кристалла. На рис. 5 приведена зависимость энергии излучения, обусловленного рекомбинацией в донорно-

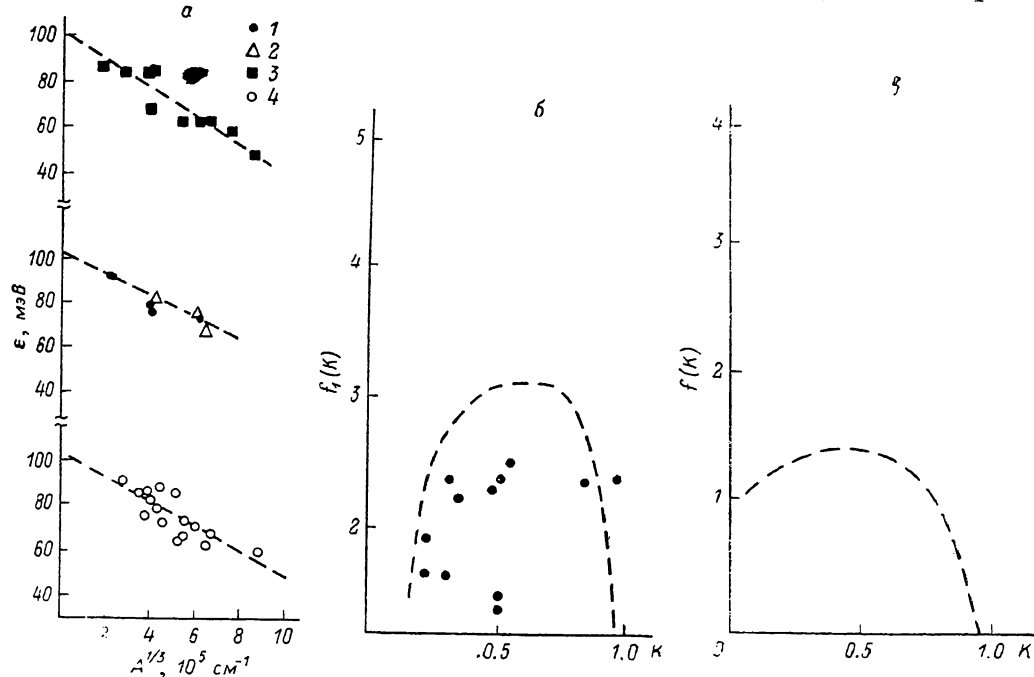


Рис. 3. Зависимость энергии ϵ_1 от концентрации компенсирующих акцепторов в GaP, легированном In (1), Tl (2), Yb (3) и нелегированном (4) (а); характеристические функции для моделей Узакова—Эффроса (б) и Нгуена—Шкловского (в).

Штриховые кривые — теория, точки — эксперимент.

акцепторных парах, от расстояния между донором и акцептором. Экстраполируя эту зависимость к $R \rightarrow \infty$, можно получить значение $\epsilon = (\epsilon_D + \epsilon_A)$, которое во всех исследуемых слоях оказалось равным 2.188 эВ. Указанное значение соответствует переходам в парах сера—углерод [6]. Таким образом, по данным фотолюминесценции, основными остаточными примесями в слоях являются пивалентная примесь — азот, донор — сера и акцептор — углерод.

Если предположить, что определяющий вклад в фотолюминесценцию, поглощение и электрофизические характеристики вносит один и тот же основной донор, то следует приписать уровень ϵ_1 донору — сере. Оптические свойства уровня ϵ_1 , зависимость его энергии от концентрации акцепторов согласуются с результатами предшествующих исследований фосфида галлия, легированного серой [3].

Уровень ϵ_2 мог бы быть связан с примесью иной химической природы. Однако отсутствие соответствующих пиков в спектрах ФЛ, а также зависимости энергии ϵ_2 от концентрации компенсирующих акцепторов ставит под сомнение высказанное предположение.

Уровень ϵ_2 можно было бы связать с уровнем серы, связанным с иным экстремумом зоны проводимости, например Γ или X_3 . Однако указанные экстремумы расположены существенно выше X_1 и характеризуются меньшей эффективной массой электронов. Поэтому для указанных экстремумов можно было бы ожидать лишь образования более мелкого, чем ϵ_1 , уровня серы.

Наконец, появление двух пиков в спектрах примесного поглощения и двух уровней при описании температурной зависимости концентрации свободных электронов в слоях может быть связано с корреляцией взаимного пространственного расположения доноров и акцепторов. Наличие такой корреляции

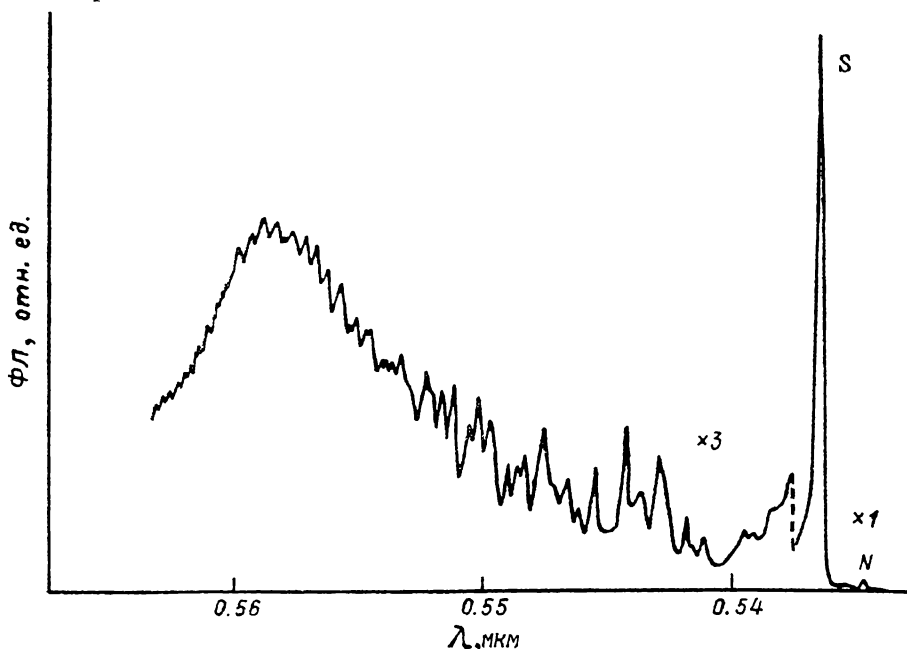


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции при 4.2 К GaP, легированного Yb.

было обнаружено ранее при анализе подвижности электронов в фосфиде галлия [10]. Можно было бы ожидать, что наличие особенностей во взаимном расположении доноров и акцепторов приведет к изменению соотношения интенсивностей отдельных линий ФЛ донорно-акцепторных пар. Однако нами не обнаружено каких-либо качественных изменений спектров ФЛ. В то же время нам не удалось провести корректного количественного анализа интенсивностей линий донорно-акцепторной рекомбинации, поскольку соотношение интенсивностей

компонентов спектра зависит не только от уровня возбуждений и температуры, но и от концентраций доноров и акцепторов, скоростей объемной безызлучательной и поверхностной рекомбинации и других параметров, изменяющихся от образца к образцу.

Таким образом, можно заключить, что предположение о наличии в фосфиде гал-

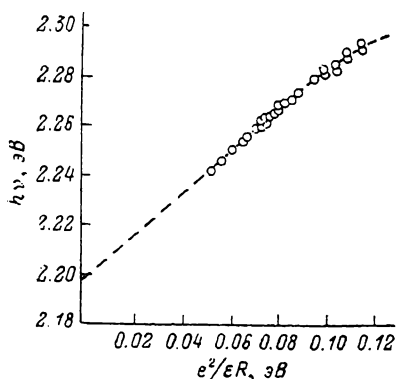


Рис. 5. Зависимость положения максимумов отдельных линий донорно-акцепторной фотолюминесценции GaP от кулоновской энергии взаимодействия донора и акцептора.

лия двух донорных уровней, связанных с серой, позволяет объяснить особенности спектров примесного поглощения, температурную зависимость концентрации свободных электронов и не противоречит данным низкотемпературной фотолюминесценции. Энергия одного из этих уровней ϵ_2 близка к значению энергии ионизации изолированного донора — серы, а другого ϵ_1 — меньше этого значения на величину, близкую к средней энергии кулоновского взаимодействия с компенсирующим акцептором. При легировании GaP индием таллием и иттербием не обнаружено новых центров излучательной рекомби-

нации, однако указанные ИВП и РЗП, по-видимому, стабилизируют пространственное распределение мелких доноров и акцепторов.

Список литературы

- [1] Ременюк А. Д., Забелина Л. Г., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В. // ФТП. 1968. Т. 1. В. 5. С. 671—674.
- [2] Pikhtin A. N., Jaskov D. A. // Phys. St. Sol. 1969. V. 34. N 2. P. 815—824.
- [3] Podor B., Pfeffer T. // Acta Phys. Academ. Sci. Hungaricae. 1979. V. 47. N 1-3. P. 75—81.
- [4] Chanhuri S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 12. P. 6593—6602.
- [5] Dexter D. L. // Sol. St. Phys. 1958. V. 6. N 1. P. 353—411.
- [6] Узakov A. A., Эфрос А. Л. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 922—926.
- [7] Нгуен Ван Лпен, Шкловский Б. И. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 9. С. 1763—1770.
- [8] Алексеенко М. В., Забродский А. Г., Тимофеев М. П. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 922—926.
- [9] Берг А., Дин П. Светодиоды. М. 1979. 686 с.
- [10] Дмитричева Л. А., Лагвилава Т. А., Твинова Э. В., Рыгова Н. С., Соловьева Е. В. / ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 2061—2065.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 15.02.1989
Принята к печати 16.02.1989