

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ С УЧАСТИЕМ ПАР АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕЛКИХ ПРИМЕСЕЙ

Быковский В. А., Утенко В. И.

Исследовались спектры фотolumинесценции (ФЛ) при $T=4.2$ К кристаллов арсенида галлия, легированных переходными металлами с $3d^n$ -оболочкой и мелкими примесями IV, VI групп. Для примесных атомов Ti, Cr, Fe, Co, Ni в спектрах ФЛ обнаружен ряд линий излучения, энергетическое положение которых зависело от типа мелкой примеси IV, VI групп. Предполагается, что линии обусловлены центрами излучательной рекомбинации, представляющими собой пары атомов переходных металлов и мелких примесей IV, VI групп.

Примеси переходных металлов в полупроводниках $A^{III}B^V$ интенсивно исследуются в последнее время с целью разработки теории глубоких центров и получения полупрозрачных материалов с заданными свойствами [1-3]. Имеющиеся экспериментальные данные и теоретические модели указывают на сложное поведение этих примесей [1, 2]. Так, например, для примеси Fe в GaAs удалось достаточно хорошо объяснить результаты оптического поглощения, люминесценции, акустического парамагнитного резонанса, магнитной восприимчивости с единого подхода на основе теории кристаллического поля (ТКП) с использованием энергетической схемы расщепления терма 5D_4 для иона Fe^{2+} (d^6) в узлах галлия [1, 2]. При этом роль мелких донорных примесей состояла в компенсации заряда ионов железа, а электрическое поле лигандов создавалось атомами As. Напротив, для примеси хрома со сходной энергетической схемой 5D_0 для иона Cr^{2+} (d^4) оптические, парамагнитные свойства нельзя было объяснить единой теоретической моделью, в частности ТКП, а сами результаты во многом противоречивы [1, 2]. Совершенно иные результаты были получены для примеси Ni в GaAs и GaP в работе [4], где было показано, что энергетический спектр электронных переходов в поглощении и люминесценции обусловлен парами атомов Ni с мелкими примесями IV, VI групп.

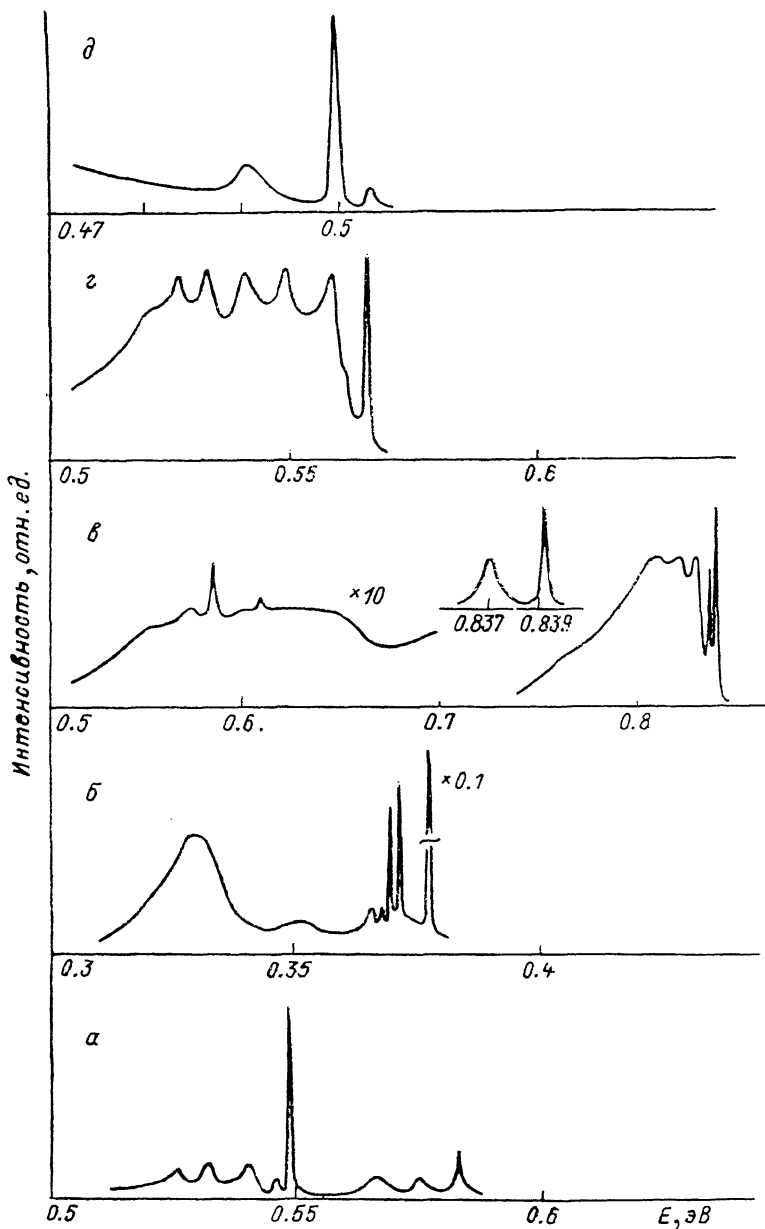
Мы представим экспериментальные результаты, из которых следует, что примеси переходных металлов с $3d^n$ -оболочкой в GaAs не только находятся в виде изолированных ионов, но и образуют пары с мелкими примесями.

Исследовались спектры фотolumинесценции (ФЛ) при $T=4.2$ К кристаллов GaAs, легированных примесями Ti, Cr, Fe, Co, Ni в процессе роста и диффузии ($T=1100$ °C, $P_{As}=2$ атм, $t=24$ ч) с различными типами мелких примесей Si, Ge, S, Se, Te. Спектральный состав излучения в диапазоне 0.3—1 эВ анализировался дифракционным спектрометром с дисперсией 2 мЭВ/мм и детектировался складываемым фотоспротивлением PbS. Возбуждение образцов осуществлялось светом ксеноновой лампы ДКсШ-3000. Отметим, что максимальная интенсивность линий в спектрах ФЛ достигалась при возбуждении квантами с $h\nu < E_g$ с использованием водяного фильтра или кристалла KDP.

Первые результаты исследования спектров ФЛ кристаллов GaAs (Ni) [5] (см. рисунок, а) указывали на наличие нескольких значительно разделенных ($\gg kT$) бесфоновых линий (БФЛ), что затрудняло интерпретацию на основе ТКП. В работе [4] было показано, что энергетическое положение БФЛ зависело от типа мелких примесей IV, VI групп. Это дало нам основание провести де-

тальное исследование возможно большего числа кристаллов GaAs, легированных переходными металлами как в процессе роста, так и в процессе диффузии.

В кристаллах GaAs, легированных Fe в процессе роста введением в расплав Fe_2O_3 , обнаружена, кроме характерных четырех БФЛ [6], новая линия 0.3775 эВ (см. рисунок, б). Диффузионное легирование железом кристаллов с мелкими



Спектры фотолюминесценции при $T=4.2$ К кристаллов GaAs, легированных примесями переходных металлов.

а — GaAs (Ni); б — GaAs (Fe, Si); в — GaAs (Cr), ядерно легированный примесями Ge, Se; г — GaAs (Ti); д — GaAs (Co, Se).

примесями IV, VI групп позволило связать эту линию с присутствием примеси Si. В кристаллах полуизолирующего GaAs (Fe), в последующем легированного мелкими примесями Ge, Se облучением тепловыми нейтронами [7], обнаружена БФЛ 0.374 эВ. В кристаллах с мелкими примесями S, Se после диффузии Fe новых линий не наблюдалось, а в GaAs (Te, Fe) проявлялась слабая линия 0.388 эВ. Структура из четырех БФЛ всегда присутствует в спектрах ФЛ.

Это подтверждает вывод о существовании части атомов железа в виде изолированных ионов Fe^{2+} в узлах Ga. Вместе с тем новые линии в образцах $GaAs(Si, Fe)$, $GaAs(Ge, Se, Fe)$, несомненно, указывают на образование пар железо—мелкая примесь. За четырехкомпонентную структуру и новые линии 0.3775 и 0.374 эВ ответственные разные типы центров с различными механизмами излучательной рекомбинации. Так, БФЛ 0.3775 эВ имеет резкую зависимость интенсивности от температуры и практически исчезает в спектре ФЛ при 15 К, а огибающая структуры присутствует и при 80 К. Возникает вопрос об узловой и межузельной локализации атомов Fe и вхождении примесей Si, Ge в узлы Ga или As при образовании пар. Локализация атомов Ge, образовавшихся при ядерных реакциях $Ga(n, \gamma)Ge$, не зависит от положения атомов Fe. Есть основание считать, что узловая локализация мелких примесей и атомов Fe устойчива к высокотемпературным обработкам. Поэтому образование пар в процессе отжига ($T=450-700^\circ C$) ядерно легированного $GaAs(Fe)$ или диффузии примеси железа в $GaAs(Si)$ связано с высокой подвижностью межузельных атомов Fe. Их положительно заряженные межузельные ионы могут взаимодействовать с отрицательно заряженными акцепторами IV группы Si, Ge в узлах As с образованием пар.

Исследовались полупрозрачные кристаллы $GaAs$, выращенные из-под слоя флюса V_2O_5 и легированные Cr_2O_3 . В спектрах ФЛ этих материалов характерного излучения не обнаружено. Однако после ядерного легирования ($N_{Ge, Se} \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) в процессе отжига при $T=400-750^\circ C$, кроме характерной линии 0.8393 эВ, обнаружена новая линия 0.8371 эВ (см. рисунок, в). Новая линия 0.585 эВ являлась, по-видимому, аналогом линии 0.575 эВ, наблюдающейся в $GaAs(Cr)$ [8]. Подобно проведенному для $GaAs(Ge, Se, Fe)$ анализу мы можем предположить существование пар атомов Cr и Ge (линия 0.8371 эВ) и изолированных атомов Cr (линия 0.8393 эВ).

Отметим результат работы [9], где авторами обнаружена линия 0.844 эВ при диффузионном легировании хромом кристаллов $GaAs(Te)$. Все это указывает на чрезвычайно сложное поведение примеси Cr.

Локализация атомов переходных металлов в решетке и взаимодействие с мелкими примесями зависит от условий введения их в кристаллы. Так, например, в спектрах ФЛ объемных монокристаллов $GaAs(Ti)$ проявляется линия 0.566 эВ (см. рисунок, г) [10], а в имплантированных ионами Ti образцах $GaAs(Sn, Se)$ — линия 0.665 эВ [11]. Позднее аналог линии 0.566 эВ был обнаружен в спектрах поглощения [12]. Существенные различия в интенсивностях и энергиях фононов в электронно-колебательном крыле этих линий позволяют сделать вывод о различной структуре центров, включающих в себя примесь Ti. Отметим, что в диффузионно легированных кристаллах $GaAs(S, Ti)$ нам удалось обнаружить слабую БФЛ 0.550 эВ.

Отсутствие идентичных линий в спектрах ФЛ и поглощения часто бывает связано с недостатком экспериментальных результатов или спецификой энергетической схемы центра. Поэтому теоретические модели, предполагающие наличие возбужденных состояний центров переходных металлов в зонах разрешенных энергий, как в случаях $GaAs(Cr)$ [13] и $GaAs(Co)$ [14], требуют надежных экспериментальных результатов. В спектрах ФЛ кристаллов $GaAs(Co)$ [5] наблюдалась БФЛ 0.500 эВ, а позднее — аналог ее в спектрах поглощения [15]. В диффузионно легированных образцах $GaAs(Se, Co)$ мы дополнительно обнаружили линию 0.504 эВ (см. рисунок, д).

Таким образом, для примесей переходных металлов Ti, Cr, Fe, Co, Ni в $GaAs$ обнаружен ряд линий в спектрах ФЛ, энергетическое положение которых зависит от типа мелкой примеси IV, VI групп. Это указывает на образование пар атомов переходных металлов и мелких примесей. Определение локализации компонент пар требует целенаправленных работ по легированию кристаллов и использованию структурно-чувствительных методов исследования центров,

Список литературы

- [1] Омеляновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 192 с.
- [2] Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под ред. В. И. Фистуля. М., 1987. 232 с.

- [3] Мильвидский М. Г., Освенский В. Е., Шершакова И. Н. // Изв. вузов СССР. Физика. 1983. № 10. С. 5—17.
- [4] Ellen H., Kaufman U., Schneider J. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. N 5. P. 355—357.
- [5] Быковский В. А., Доманевский Д. С., Ткачев В. Д. // Матер. IV Всес. совещ. по исследованию арсенида галлия. Томск, 1978. С. 99—100.
- [6] Быковский В. А., Вилькоцкий В. А., Доманевский Д. С., Ткачев В. Д. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 9. С. 1826—1828.
- [7] Легирование полупроводников методом ядерных реакций / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1981. 182 с.
- [8] White A. M. // Sol. St. Commun. 1979. V. 32. N 3. P. 205—208.
- [9] Deveaud B., Lambert B., Picoli G. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N 12. P. 4356—4360.
- [10] Быковский В. А. // Автореф. канд. дис. Минск, 1982.
- [11] Ушаков В. В., Гиппиус А. А. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 9. С. 1633—1635.
- [12] Hannel A. M., Brandt C. D., Ko K. Y., Pawlovicz L. M. // Def. Semicond. Mater. Sci. Forum. 1986. V. 10-12. P. 645—650.
- [13] Ипполитова Г. К., Омеляновский Э. М., Первова Л. Я. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 7. С. 1308—1313.
- [14] Мастеров В. Ф. // Изв. вузов СССР. Физика. 1983. № 10. С. 45—55.
- [15] Ellen H., Kaufman U., Schneider J. // Sol. St. Commun. 1980. V. 34. N 7. P. 603—605.

Белорусский
государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Получена 28.04.1989
Принята к печати 23.05.1989