

Гашение атомами меди обусловленной дефектами $EL2$ люминесценции в арсениде галлия

© Ф.М. Воробкало, К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252028 Киев, Украина

(Получена 10 июня 1996 г. Принята к печати 25 декабря 1996 г.)

Показано, что введение атомов меди в кристаллы арсенида галлия, содержащего антиструктурные дефекты $EL2$, приводит к практически полному исчезновению индуцированных последними полос люминесценции с положением максимумов излучения $h\nu_m = 0.63$ и 0.68 эВ. Отмеченное обусловлено дезактивацией дефектов $EL2$ вследствие их взаимодействия с атомами меди, приводящей к образованию электрически неактивных комплексов $EL2-Cu$.

1. Введение

Известно, что дефекты $EL2$ в GaAs, которые являются двойными донорами с уровнями ε_1 на расстоянии 0.75 эВ ниже дна зоны проводимости E_c и ε_2 на 0.54 эВ выше потолка валентной зоны E_v и представляют собой изолированные либо связанные в пары с межузельными атомами мышьяка As_i или вакансиями галлия V_{Ga} антиструктурные дефекты As_{Ga} , инициируют появление в арсениде галлия полос люминесценции с положением максимумов излучения $h\nu_m = 0.63$ и 0.68 эВ [1–7]¹. Первая из этих полос обусловлена переходом свободных электронов на заполненные дырками уровни $\varepsilon_1 = E_c - 0.75$ эВ, т.е. на положительно заряженные дефекты $EL2^+$. Вторая полоса обусловлена переходом свободных дырок на заполненные электронами уровни ε_2 , т.е. на нейтральные дефекты $EL2^0$. Далее мы покажем, что введение атомов меди в арсенид галлия приводит к полному гашению обусловленной дефектами $EL2$ люминесценции вследствие образования электрически неактивных комплексов $EL2-Cu$.

2. Методика исследований

Исходными являлись полуизолирующие, с удельным сопротивлением $\rho = 2 \cdot 10^8$ Ом · см при 300 К, нелегированные кристаллы арсенида галлия с концентрацией дефектов $EL2$ $N = 1.6 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Проводимость при понижении температуры T уменьшалась по экспоненциальному закону с энергией активации 0.75 эВ. Это свидетельствует о том, что электрические свойства исходных кристаллов определяются частично компенсированными уровнями $\varepsilon_1 = E_c - 0.75$ эВ дефектов $EL2$ — в рассматриваемых кристаллах уровень Ферми был фиксирован вблизи уровня ε_1 , т.е. $N = N^+ + N^0$

¹ Уровню $\varepsilon_1 = E_c - 0.75$ эВ соответствуют дефекты $EL2$ в нейтральном ($EL2^0$) и положительно заряженном ($EL2^+$) состояниях, уровню $\varepsilon_2 = E_v + 0.54$ эВ — в положительно заряженных состояниях ($EL2^+$) и ($EL2^{++}$). Очевидно, полная концентрация дефектов $EL2$ $N = N^0 + N^+ + N^{++}$, а $\delta N^0 + \delta N^+ + \delta N^{++} = 0$, где N^0 , N^+ и N^{++} — равновесные концентрации дефектов $EL2$ в нейтральном, однократно и двукратно заряженных состояниях, а δN^0 , δN^+ и δN^{++} — соответствующие избыточные концентрации по отношению к равновесным.

и N^0 , $N^+ \neq f(T)$. Основной компенсирующей примесью для дефектов $EL2$ являлись самые мелкие акцепторы в GaAs — атомы углерода в концентрации $N_C \simeq 3 \cdot 10^{15}$ см⁻³ $< N$, создающие уровни с энергией $\varepsilon_C = E_v + 0.026$ эВ [8]. В используемых полуизолирующих нелегированных кристаллах равновесная концентрация положительно заряженных дефектов $EL2^+ N^+ = 3 \cdot 10^{15}$ см⁻³ $\simeq N_C$, нейтральных дефектов $EL2^0 N^0 = 1.3 \cdot 10^{16}$ см⁻³, время жизни неосновных носителей тока — электронов, контролируемое иными чем $EL2$ дефектами, составляет $\tau_n \simeq 10^{-10}$ с при 77 К.

Атомы меди, являющиеся при замещении атомов галлия двойными акцепторами и образующие глубокие уровни с энергиями $\varepsilon_1^* = E_v + 0.14$ эВ и $\varepsilon_2^* = E_v + 0.44$ эВ [8], вводились в полуизолирующие кристаллы GaAs в концентрации $N_{Cu} \simeq 10^{17}$ см⁻³ $\gg N$ путем диффузии при 750° С в течение 4.5 ч с последующей закалкой. Диффузия проводилась в запаянных кварцевых ампулах, время диффузии было достаточным для равномерного насыщения кристаллов атомами меди, закалка позволяла избежать выпадения атомов меди из твердого раствора во время охлаждения кристаллов. Полученные таким путем кристаллы характеризовались проводимостью p -типа и имели достаточно низкое по сравнению с исходными кристаллами сопротивление. Концентрация равновесных дырок в них составляла при 300 К $p_0 \simeq 8 \cdot 10^{16}$ см⁻³ — она определялась ионизацией атомов углерода и меди, $p_0 \simeq N_C + N_{Cu}$, и при 77 К $p_0 \simeq 3 \cdot 10^{15}$ см⁻³ — она определялась ионизацией атомов углерода, $p_0 \simeq N_C$. Из установленного экспериментально при 77 К соотношения $p_0 \simeq N_C$ следует, что атомы углерода в них (как и в исходных полуизолирующих нелегированных кристаллах) являлись доминирующей мелкой примесью (см. также [8]).

В легированных медью кристаллах при низких температурах ($T \leq 77$ К) уровень Ферми располагался вблизи уровня углерода. Следовательно, дефекты $EL2$ в них могли находиться в основном в положительно заряженном состоянии $EL2^{++}$ ($N^{++} = N$, $N^+ = N^0 = 0$), а атомы меди — в нейтральном состоянии Cu_{Ga}^0 с уровнем энергии $\varepsilon_1^* = E_v + 0.14$ эВ; равновесная концентрация нейтральных атомов меди $N_{Cu}^0 \simeq N_{Cu}$. Диффузия ато-

мов меди в полуизолирующие кристаллы GaAs мало изменяла время жизни избыточных электронов τ_n (т.е. атомы меди не создают более эффективный канал рекомбинации избыточных носителей тока по сравнению с существующими в исходных кристаллах), а также концентрацию электрически активных атомов углерода N_C .

Отжиг контрольных кристаллов (без атомов меди на их поверхности) мало изменял характеристики (ρ , N_C , τ_n , интенсивности полос люминесценции с $h\nu_m = 0.63$ эВ — $I_{0.63}$ и с $h\nu_m = 0.68$ эВ — $I_{0.68}$) исходных полуизолирующих кристаллов.

Фотолюминесценция (ФЛ) кристаллов арсенида галлия возбуждалась сильно поглощаемым излучением гелий-неонового лазера с энергией фотонов 1.96 эВ, коэффициент поглощения света $4 \cdot 10^4$ см⁻¹, интенсивность потока фотонов возбуждения $L \simeq 10^{18}$ см⁻² · с⁻¹, число генерируемых избыточных электронов на 1 см² поверхности кристалла $\delta N = L\tau_n$. Возбуждение мало изменяло концентрации дефектов $EL2^+$ и $EL2^0$ в исходных кристаллах и атомов меди Cu_{Ga}^0 в легированных медью кристаллах: доминирующими в процессах излучательной рекомбинации электронов являлись состояния $EL2^+$ и Cu_{Ga}^0 , а дырок — состояние $EL2^0$. Интенсивности (I) индуцированных дефектами $EL2$ и атомами Cu полос люминесценции почти линейно возрастали при повышении числа избыточных электронов. Спектры ФЛ снимались при 77 К.

3. Результаты

На рисунке приведены данные, иллюстрирующие влияние атомов меди на обусловленную дефектами $EL2$ люминесценцию в кристаллах арсенида галлия. В них обращает на себя внимание следующее.

1. В исходных кристаллах доминируют обусловленные излучательной рекомбинацией носителей тока на дефектах $EL2$ полосы люминесценции с $h\nu_m = 0.63$ и 0.68 эВ.

2. Отжиг контрольных кристаллов (без слоя меди на их поверхности) не приводит к изменению вида исходных спектров и интенсивностей полос ФЛ.

3. Введение атомов меди в полуизолирующие нелегированные кристаллы, как и ожидалось, приводит к появлению полосы люминесценции с $h\nu_m = 1.35$ эВ, связанной с переходом свободных электронов на нейтральные атомы меди Cu_{Ga}^0 [2]. Однако неожиданным в этом случае явилось полное исчезновение полос люминесценции, обусловленных дефектами $EL2$, при этом в спектрах ФЛ не наблюдается появления иных, кроме обусловленных атомами меди, полос излучения. Отличие интенсивностей полос собственной люминесценции ($h\nu_m \simeq 1.51$ эВ) в исходных нелегированных и легированных медью кристаллах в основном связано с различием в них концентраций свободных дырок [2].

4. Обсуждение результатов

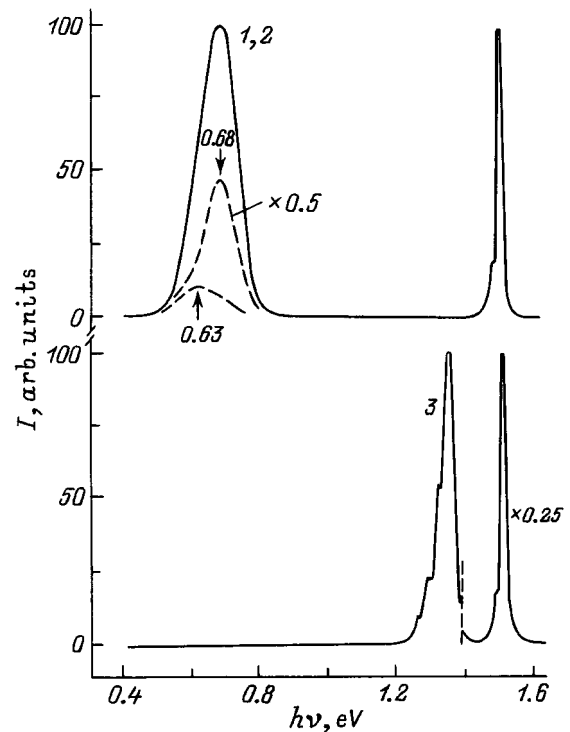
Несомненно, гашение обусловленной дефектами $EL2$ люминесценции полностью связано с атомами меди, так как при отжиге контрольных полуизолирующих нелегированных кристаллов спектр ФЛ практически не изменялся (см. рисунок).

Как следует из самых общих соображений (см., например, [2]), в обсуждаемом случае интенсивности обусловленных дефектами $EL2$ полос люминесценции $I_{0.63}$ и $I_{0.68}$ равны

$$\begin{aligned} I_{0.63} &= \eta^+ u_1 = c_n^+ (N^+ + \delta N^+) \delta N \\ &= c_n^+ (\varphi^+ + \delta \varphi^+) N \delta N, \end{aligned} \quad (1)$$

$$I_{0.68} = \eta^0 u_1 = (\eta^0 / \eta^+) I_{0.63}, \quad (2)$$

где η^+ — доля электронов, рекомбинирующих через дефекты $EL2^+$ с излучением фотонов, η^0 — доля дырок, рекомбинирующих через дефекты $EL2^0$ с излучением фотонов, u_1 — интенсивность рекомбинации избыточных электронов и дырок через уровень ε_1 , c_n^+ — коэффициент излучательного захвата электронов дефектами $EL2^+$, $\varphi^+ = N^+ / N$ и $\delta \varphi^+ = \delta N^+ / N$ — равновесная и неравновесная доли дефектов $EL2$ в состоянии $EL2^+$.



Спектры ФЛ кристаллов арсенида галлия: исходные полуизолирующие нелегированные кристаллы (1), после их прогрева при 750°С в течение 4.5 ч без (2) и с пленкой меди на поверхности (3). Температура измерения 77 К. Штриховые линии — разложение обусловленного дефектами $EL2$ спектра ФЛ на составляющие с максимумами излучения на 0.63 и 0.68 эВ.

Как следует из (1), (2),

$$I_{0.63} = c_n^+ N^+ L \tau_n = c_n^+ \varphi^+ N L \tau_n = (\eta^+ / \eta^0) I_{0.68} \quad (3)$$

в исходных полуизолирующих кристаллах GaAs (в них освещение мало изменяет исходную концентрацию дефектов в состоянии $EL2^+$), и

$$I_{0.63} = c_n^+ \delta N^+ L \tau_n = c_n^+ \delta \varphi^+ N L \tau_n = (\eta^+ / \eta^0) I_{0.68} \quad (4)$$

в низкоомных, легированных медью кристаллах p -GaAs (в них равновесная концентрация дефектов в состоянии $EL2^+$ мала — последние появляются в основном при освещении).

Тогда, как следует из (3), (4), экспериментально наблюдаемое после диффузии атомов меди существенное уменьшение интенсивности люминесценции, обусловленной дефектами $EL2$, может быть связано со следующими причинами:

1) понижением времени жизни избыточных электронов τ_n , так как появляются новые эффективные центры рекомбинации электронов; в результате уменьшается число носителей, рекомбинирующих через дефекты $EL2$;

2) изменением доли дефектов $EL2$ в состоянии $EL2^+$: $\varphi^+ + \delta\varphi^+ \simeq \varphi^+ \simeq 0.2$ в исходных полуизолирующих кристаллах, и весьма вероятно, что $\varphi^+ + \delta\varphi^+ \simeq \delta\varphi^+ \ll 0.2$ в легированных медью низкоомных кристаллах;

3) пассивацией дефектов $EL2$ вследствие образования электрически неактивных комплексов $EL2$ -Cu.

Первое объяснение является весьма маловероятным, так как время жизни неравновесных электронов τ_n , как отмечалось выше, практически не изменялось при диффузии атомов меди.

Второе объяснение также является маловероятным. Действительно, в этом случае из-за понижения концентрации дефектов в состоянии $EL2^+$ и возрастания концентрации дефектов в состоянии $EL2^{++}$ следовало ожидать трансформации полос люминесценции с $h\nu_m = 0.63$ и 0.68 эВ в иные, с максимумами вблизи 0.9 и 0.5 эВ, индуцированные переходом свободных электронов и дырок на второй донорный уровень дефектов $EL2$ $\varepsilon_2 = E_v + 0.54$ эВ. Однако на опыте кроме обусловленной атомами меди других примесных полос люминесценции не наблюдалось (см. рисунок).

Наиболее вероятным является последнее объяснение, поскольку известно, что атомы меди могут связывать дефекты $EL2$ с образованием электрически неактивных комплексов $EL2$ -Cu, приводя тем самым к существенному уменьшению концентрации изолированных дефектов $EL2$ [8,9]. Подтверждением этому служит наблюдаемое при 77 К индуцируемое атомами меди превращение полуизолирующих кристаллов GaAs в "проводящие". Очевидно, указанное имеет место при снижении концентрации дефектов $EL2$ от значения $N > N_C$ до величины $2N < N_C$. Из этого следует, что если в исходных кристаллах $N = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, то после диффузии атомов меди в них $N > 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Следовательно, основной причиной, приводящей к индуцированному атомами меди гашению обусловленных дефектами $EL2$ полос люминесценции, является существенное понижение концентрации изолированных дефектов $EL2$ вследствие их взаимодействия с высокоподвижными межузельными атомами меди Cu_i (атомы меди в узлах Cu_{Ga} при используемых температурах отжига малоподвижны). Как отмечалось выше, изучаемые центры $EL2$ представляют собой, по мнению одних авторов, изолированные дефекты As_{Ga} [1,2,4,5], а иных — комплексы $\text{As}_{\text{Ga}}\text{V}_{\text{Ga}}$ [6,7] либо $\text{As}_{\text{Ga}}\text{As}_i$ [1-3,5]. Тогда наблюдаемая индуцированная атомами меди пассивация дефектов $EL2$ обусловлена образованием комплексов дефектов $EL2$ с атомами меди $\text{As}_{\text{Ga}}\text{Cu}_i$, $\text{As}_{\text{Ga}}\text{Cu}_{\text{Ga}}$ либо ассоциатов $\text{As}_{\text{Ga}}\text{As}_i\text{Cu}_i$, электрофизические свойства которых существенно отличаются от соответствующих для дефектов $EL2$.

Несомненно, обсуждаемый эффект гашения может иметь место, если концентрация атомов меди равна либо выше первоначальной концентрации дефектов $EL2$. Тогда большинство дефектов $EL2$ связываются с атомами меди (концентрация созданных комплексов $EL2$ -Cu порядка первоначальной концентрации дефектов $EL2$); в результате этого концентрация изолированных дефектов $EL2$ сильно понижается и почти вся обусловленная дефектами $EL2$ люминесценция гасится. Именно этот случай и реализуется в наших экспериментах.

5. Заключение

Атомы меди в арсениде галлия играют двоякую роль в процессах излучательной рекомбинации избыточных носителей тока. Во-первых, они являются центрами люминесценции в арсениде галлия, индуцируя появления различных полос люминесценции, обусловленных переходом на них свободных и связанных на мелких донорах электронов. Во-вторых, они могут являться центрами гашения люминесценции, в частности, обусловленной антиструктурными дефектами $EL2$, вследствие образования электрически неактивных комплексов $EL2$ -Cu.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгибиани, И.М. Тигиняну. ФТП, **22**, 3 (1988).
- [2] К.Д. Глинчук, В.И. Гурошев, А.В. Прохорович. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., вып. 24, 66 (1992).
- [3] D.J. Chadi. Phys. Rev. B, **46**, 15053 (1992).
- [4] Q.M. Zhang, J. Bernholc. Phys. Rev. B, **47**, 1667 (1993).
- [5] C.Y. Chang, F. Kai. GaAs high-speed devices physics, technology, and circuit applications (N.Y., 1994) p. 48.
- [6] R.A. Morrow. J. Appl. Phys., **78**, 3843 (1995).
- [7] R.A. Morrow. J. Appl. Phys., **78**, 5166 (1995).
- [8] W.J. Moore, R.L. Henry, S.B. Saban, J.S. Blakemore. Phys. Rev. B, **46**, 7229 (1992).
- [9] B.H. Yang, H.P. Gislason. In: Proc. 18 Int. Conf. Def. Semicond. (Sendai, Japan, 1995) p. 713 [Mater. Sci. Forum, **196-201**, 713 (1995)].

Редактор Л.В. Шаронова

Quenching by copper atoms the *EL2*-induced luminescence in GaAs

F.M. Vorobkalo, K.D. Glinchuk, A.V. Prochorovich

Institute of Semiconductor Physics,
Ukrainian Academy of Sciences,
252028 Kiev, the Ukraine

Abstract It is shown that introduction of copper atoms into GaAs crystals, containing antistructural defects *EL2*, leads to a practically complete disappearance of the *EL2*-induced luminescence bands with peaks at $h\nu_m = 0.63$ and 0.68 eV. This fact is connected with the passivation of the *EL2* defects because of their interaction with copper atoms resulting in an appearance of electrically inactive *EL2*-Cu complexes.

Fax: (044) 265-83-42 (Glinchuk K.D.)

E-mail: mickle@semicond.kiev.ua (Glinchuk K.D.)