

Влияние термообработки на люминесценцию полуизолирующих нелегированных кристаллов GaAs

© К.Д. Глинчук[¶], Н.М. Литовченко, А.В. Прохорович, О.Н. Стрильчук

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 21 февраля 2000 г. Принята к печати 24 апреля 2000 г.)

Изучены изменения спектров краевой фотолюминесценции полуизолирующих нелегированных кристаллов GaAs, вызванные их термообработкой при 900°C в течение 20–90 мин. Показано, что термическое воздействие существенно видоизменяет (преобразует) экситонную часть спектра. Наблюдаемые изменения в спектрах объясняются изменениями в примесном составе изучаемых кристаллов, стимулированными термообработкой.

1. Введение

Термообработка полуизолирующих специально не легированных кристаллов арсенида галлия (далее кристаллы ПИН GaAs) при температурах $T_a = 800\text{--}1100^\circ\text{C}$ широко используется для повышения однородности распределения в них различных примесей и дефектов (см., например, обзор [1] и соответствующие ссылки в нем). Очевидно, что в процессе такой термообработки происходит не только повышение однородности кристаллов ПИН GaAs, но и существенные изменения в их примесно-дефектном составе.

Настоящая работа посвящена изучению влияния термообработки при $T_a = 900^\circ\text{C}$ на люминесцентные свойства кристаллов ПИН GaAs. Вызванные термическим воздействием вариации в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов ПИН GaAs позволяет судить об изменениях в примесно-дефектном составе арсенида галлия (большинство линий в спектрах ФЛ арсенида галлия надежно идентифицированы, т.е. известны примеси и другие дефекты, ответственные за них [1]).

2. Методика исследований

Для исследований использовались полуизолирующие специально не легированные кристаллы n -GaAs (удельное сопротивление $\rho \approx 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при температуре $T \approx 293 \text{ К}$ и $\rho \rightarrow \infty$ при $T \leq 200 \text{ К}$) диаметром 50 мм, полученные методом Чохральского в тиглях из пиролитического нитрида бора с герметизацией жидким флюсом $\text{В}_2\text{О}_3$ в инертной атмосфере при давлении $P = 3 \text{ атм}$. Кристаллы выращивались в условиях, близких к стехиометрическим, концентрация равновесных электронов составляла $n_0 \approx 10^7 \text{ см}^{-3}$ при $T = 293 \text{ К}$ и $n_0 \rightarrow 0$ при $T \leq 200 \text{ К}$, $n_0 \propto \exp(-0.75 \text{ эВ}/kT)$, плотность дислокаций $(3.2\text{--}4.8) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Темновая проводимость исследуемых кристаллов определялась глубокими донорами — дефектами $EL2$ (энергетическое положение уровней 0.75 эВ, концентрация $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Основной фоновой примесью в них являлись акцепторы — атомы

углерода (концентрация $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), они компенсировали дефекты $EL2$.

Термообработка кристаллов ПИН GaAs (размеры кристаллов $\sim 12 \times 4 \times 2 \text{ мм}^{-3}$) проводилась при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение времени t от 20 до 90 мин в откачанных и запаянных кварцевых ампулах с последующим быстрым (со скоростью 100–200°C/мин) охлаждением на воздухе. Прогрев не изменял тип проводимости кристаллов, мог несколько (максимум в 1.5 раза) понижать величину n_0 и не приводил к заметным изменениям, превышающим точность определения ($\pm 15\%$) и разброса по сечению кристалла ($\pm 10\%$), концентрации дефектов $EL2$ и атомов углерода в них.¹ Однако термическое воздействие вызывало заметные изменения концентрации центров безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей тока.

Анализ спектров ФЛ кристаллов ПИН GaAs проводился при температурах $T = 4.2$ и 77 К в диапазоне энергий $h\nu = 1.4\text{--}1.6 \text{ эВ}$ на спектрометре МДР-23 с разрешением не хуже 0.3 мэВ. Регистрация сигнала осуществлялась охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-62. Люминесценция возбуждалась сильно поглощаемым излучением He–Ne-лазера, интенсивность освещения $L = 10^{18}\text{--}10^{20} \text{ фот/см}^2 \cdot \text{с}$, направление распространения света u . Источником рекомбинационного излучения являлась узкая (протяженностью несколько микрометров) область вблизи поверхности GaAs. Вид спектров ФЛ (положение максимума и полуширина полос люминесценции, а также соотношение между их интенсивностями) практически не зависел от L . Поэтому далее приведены спектры и интенсивности полос ФЛ, измеренные при $L = 10^{19} \text{ фот/см}^2 \cdot \text{с}$. Несомненно, генерируемые лазерным излучением фотодырки и фотоэлектроны (в концентрации δp и δn соответственно) определяют проводимость кристаллов арсенида галлия (очевидно, $\delta p, \delta n \gg n_0$) и в значительной степени интенсивность люминесценции $I = \varphi(\delta n, \delta p)$. Для исключения тривиальных изменений интенсивностей полос ФЛ, связанных с изменением при термообработке

¹ Прогрев приводил к деградации поверхности кристаллов (образовывался приповерхностный низкоомный слой [2]) вследствие испарения атомов мышьяка. Перед измерениями люминесцентных характеристик этот слой удалялся.

[¶] Факс: (044) 2653337

E-mail: ria@isp.kiev.ua

концентраций центров безызлучательной рекомбинации носителей тока (т.е. величин δn , δp), они нормировались на интенсивность полосы люминесценции, обусловленной аннигиляцией свободных экситонов [3,4]. Тогда приводимые далее вызванные термообработкой вариации интенсивностей ФЛ можно считать полностью связанными с соответствующими изменениями концентраций центров люминесценции.

Перед измерениями кристаллы обрабатывались в полирующем травителе $3\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$. До травления, как отмечалось выше, чтобы избежать искажений спектров, связанных с деградацией поверхности кристаллов при термообработке, сошлифовывался низкоомный поверхностный слой. Таким образом, стимулированные отжигом изменения люминесцентных свойств кристаллов ПИН GaAs полностью определялись процессами, протекающими в их объеме.

3. Результаты

Наиболее интересные изменения люминесцентных свойств кристаллов ПИН GaAs при термообработке наблюдались в краевом спектре ФЛ (в экситонной части). Поэтому далее мы ограничимся лишь рассмотрением краевых спектров ФЛ.

На рис. 1 и 2 приведены измеренные при $T = 4.2$ и 77 К спектры краевой люминесценции исходных и термообработанных при $T_a = 900^\circ\text{C}$ кристаллов.

При $T = 4.2$ К вид спектра исходных кристаллов в основном обусловлен излучательной аннигиляцией свободных экситонов X (положение максимума излучения

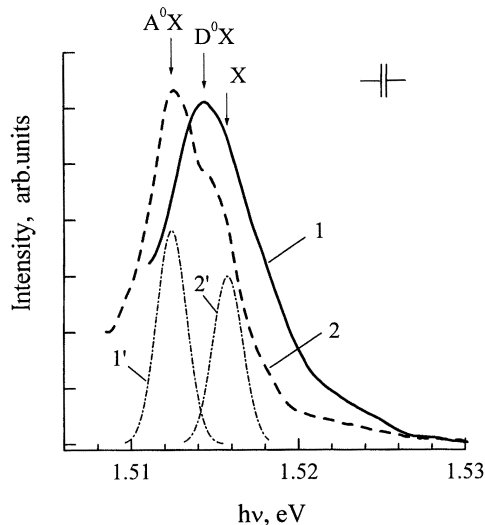


Рис. 1. Спектры краевой ФЛ при $T = 4.2$ К исходных (1) и термообработанных при $T_a = 900^\circ\text{C}$ в течение 90 мин (2) кристаллов ПИН GaAs. 1' и 2' — выделенные полосы ФЛ, обусловленные аннигиляцией связанных экситонов A^0X в исходных кристаллах и свободных экситонов X в термообработанных кристаллах соответственно. (Метод выделения см. в [5]).

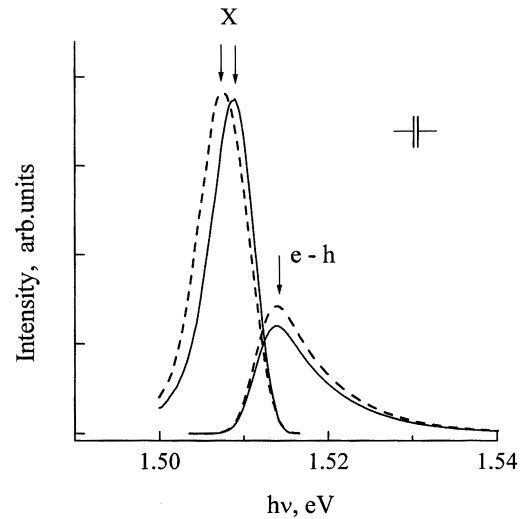


Рис. 2. Результат разложения спектра краевой ФЛ при $T = 77$ К на элементарные составляющие (экситонную X и зона-зонную $e-h$) исходных (сплошная линия) и термообработанных при $T_a = 900^\circ\text{C}$ в течение 30 мин (штриховая) кристаллов ПИН GaAs. (Метод разложения см. в [5]).

$h\nu_m = 1.5158$ эВ, интенсивность люминесценции I_X), а также аннигиляцией экситонов, связанных с мелкими нейтральными акцепторами A^0 и донорами D^0 (связанные экситоны A^0X и D^0X , положение максимумов излучения $h\nu_m = 1.512$ и 1.514 эВ, интенсивности люминесценции I_{A^0X} и I_{D^0X} соответственно). При этой температуре интенсивность ФЛ, обусловленная рекомбинацией свободных электронов и дырок, невелика.² При 77 К вид спектра краевой полосы ФЛ исходных кристаллов в основном обусловлен аннигиляцией свободных экситонов X , положение максимума излучения $h\nu_{mX} = 1.5088$ эВ, полуширина полосы излучения $w_X = 6$ мэВ. При этой температуре интенсивности ФЛ, возникающей при аннигиляции связанных экситонов A^0X и D^0X , а также при рекомбинации свободных электронов e и дырок h , невелики [5].³

Термообработка кристаллов ПИН GaAs при $T_a = 900^\circ\text{C}$ приводит к следующим изменениям в спектрах ФЛ. 1) Существенно увеличивается интенсивность полосы A^0X и значительно понижается интенсивность полосы D^0X . Следовательно, если в исходных кристаллах при 4.2 К доминирующей является полоса ФЛ, обусловленная аннигиляцией связанных экситонов D^0X (ее интенсивность превышает интенсивность полосы A^0X), то в термообработанных кристаллах доминирующей

² Идентификацию различных линий излучения в краевом спектре ФЛ арсенида галлия см. в [5,6].

³ При используемых высоких уровнях возбуждения ($\delta n, \delta p \gg n_0$ и $\delta n, \delta p \propto L$) интенсивности экситонных полос люминесценции I_{A^0X} , I_{D^0X} и I_X возрастали при повышении интенсивности освещения пропорционально L^2 (рис. 3). Из отмеченного, в частности, следует, что при 4.2 К и $L = 10^{18} - 10^{20}$ фот/см²·с акцепторы и доноры находятся в основном в нейтральном состоянии A^0 и D^0 , при 4.2 К и $L = 0$ — в основном в состояниях A^- и D^+ [7,8].

становится полоса ФЛ, обусловленная аннигиляцией связанных экситонов A^0X (ее интенсивность превышает интенсивность полосы D^0X). 2) При 77 К наблюдается стимулированный прогревом существенный сдвиг в низкоэнергетическую область положения максимума (от 1.5088 до 1.5070 эВ) и увеличение полуширины (от 6 до 7 мэВ) полосы ФЛ, обусловленной аннигиляцией свободных экситонов.

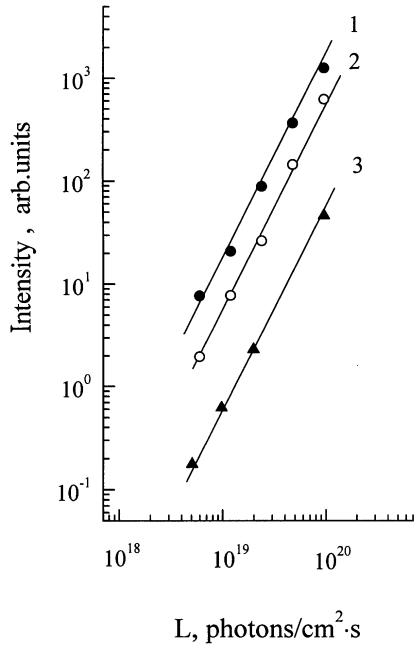


Рис. 3. Зависимости интенсивностей полос от интенсивности освещения: 1 — A^0X , $T = 4.2$ К, $h\nu_m = 1.512$ эВ; 2 — D^0X , $T = 4.2$ К, $h\nu_m = 1.514$ эВ; 3 — X , $T = 77$ К, $h\nu_m = 1.5088$ эВ. Прямые линии соответствуют теоретическим зависимостям I_{A^0X} , I_{D^0X} , $I_X \propto L^2$.

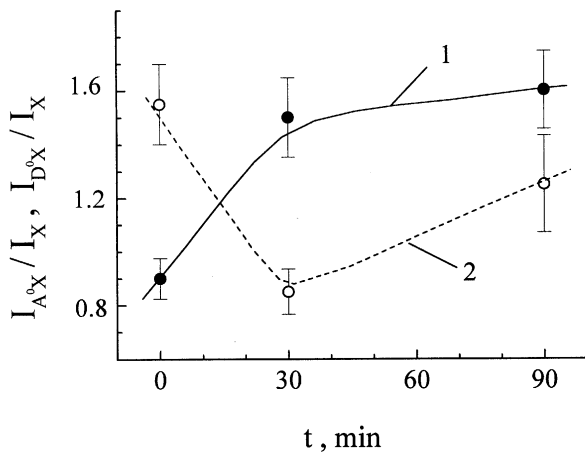


Рис. 4. Зависимости нормированных интенсивностей полос ФЛ, обусловленных связанными экситонами A^0X (1) и D^0X (2), от времени термообработки t кристаллов ПИН GaAs при $T_a = 900^\circ\text{C}$. I_{A^0X} и I_{D^0X} измерены при $T = 4.2$ К.

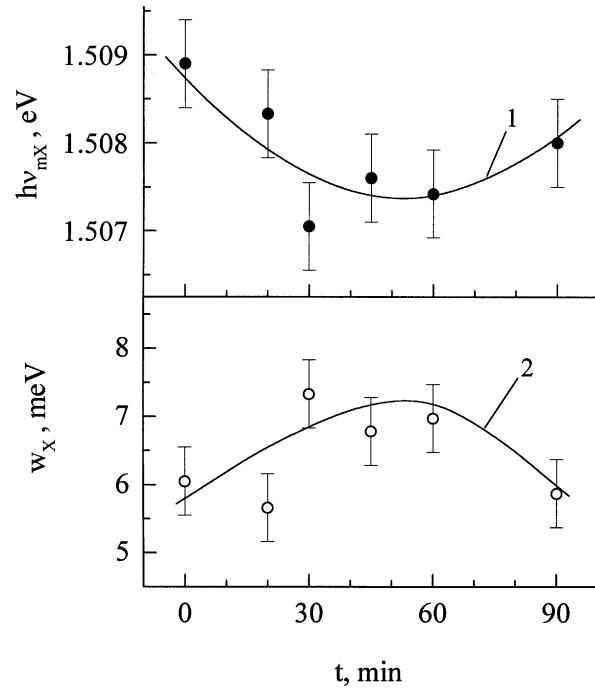


Рис. 5. Зависимости положения максимума $h\nu_{mX}$ (1) и полуширины w_X (2) полосы ФЛ, обусловленной аннигиляцией свободных экситонов, от времени термообработки t кристаллов ПИН GaAs при 900°C . $h\nu_{mX}$ и w_X измерены при 77 К.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости интенсивностей полос ФЛ, обусловленных связанными экситонами A^0X и D^0X , а также положения максимума и полуширины полосы ФЛ, обусловленной аннигиляцией свободных экситонов X , от времени термообработки t кристаллов ПИН GaAs при $T_a = 900^\circ\text{C}$. Как видно, увеличение времени термообработки приводит к монотонному увеличению интенсивности полосы A^0X и немонотонным изменениям (сначала к понижению, затем возрастанию) интенсивности полосы D^0X . Кроме того, увеличение времени термообработки приводит к немонотонному сдвигу в низкоэнергетическую область положения максимума (сначала понижению от 1.5088 до 1.507 эВ, а затем возрастанию от 1.507 до 1.508 эВ) и немонотонной вариации полуширины (сначала возрастанию от 6 до 7 мэВ, а затем понижению от 7 до 6 мэВ) полосы ФЛ, обусловленной аннигиляцией свободных экситонов.

4. Обсуждение результатов

Обсудим приведенные данные. Необходимо принимать во внимание два факта. Первый — термообработка не приводит к заметным изменениям концентрации углерода. Второй — стимулированные термообработкой изменения нормированных к величине I_X интенсивностей I_{A^0X}

и I_{D^0X} определяются лишь соответствующими изменениями концентраций мелких акцепторов N_A и доноров N_D .⁴ Тогда можно дать следующие объяснения наблюдаемым закономерностям.

— Индуцируемое отжигом увеличение интенсивности ФЛ, обусловленной аннигиляцией связанных экситонов A^0X , и уменьшение интенсивности ФЛ, обусловленной аннигиляцией связанных экситонов D^0X (рис. 1), объясняются возрастанием концентрации мелких акцепторов (вероятнее всего, атомов цинка) и понижением концентрации мелких доноров (вероятнее всего, атомов кремния) вследствие их активации и пассивации соответственно при термическом воздействии.

— Стимулированное термообработкой смещение положения максимума экситонной полосы ФЛ в низкоэнергетическую область и увеличение ее полуширины (рис. 2) связано с повышением при термическом воздействии на кристаллы ПИН GaAs концентрации электрически активных примесей, в частности, концентрации мелких акцепторов (подробно об этом см. в [5]).

— Монотонное увеличение при возрастании времени термообработки интенсивности полосы A^0X (рис. 4) связано со стимулированной отжигом активацией фоновых мелких акцепторов. Наблюдаемое при этом немонотонное изменение интенсивности полосы D^0X (рис. 4) связано сначала с постепенной дезактивацией, а затем с активацией фоновых доноров.

— Немонотонное изменение при возрастании времени термообработки положения максимума и полуширины полосы X (рис. 5) вызвано стимулированными отжигом колебаниями общей концентрации электрически активных фоновых примесей (подробно об этом см. в [5]).

К указанным изменениям концентраций мелких доноров и акцепторов при термообработке кристаллов ПИН GaAs могут приводить следующие (протекающие с различной скоростью) процессы.

1. Взаимодействие находящихся в междоузлиях мелких примесей с создаваемыми при термообработке вакансиями мышьяка и галлия [9,10]. Результатом такого взаимодействия является увеличение концентрации мелких примесей в узлах решетки, т.е. в электрически активном состоянии.

2. Взаимодействие создаваемых при термообработке межузельных атомов мышьяка и галлия с расположенными в узлах решетки мелкими примесями [10]. Результатом взаимодействия является вытеснение мелких

примесей из узлов решетки в междоузлия, т.е. потеря ими электрической активности.

3. Стимулированный термообработкой обмен местами мелких примесей IV группы В и D, одна из которых (B_{Ga}) первоначально располагается в галлиевой подрешетке арсенида галлия и является донором, а иная (D_{As}) — в его мышьяковой подрешетке и является акцептором (соответствующая реакция $B_{Ga} + D_{As} \rightarrow B_{As} + D_{Ga}$) [11]. Такой процесс приводит к очевидному преобразованию доноров B_{Ga} в акцепторы B_{As} , а акцепторов D_{As} — в доноры D_{Ga} . Несомненным следствием является понижение концентраций доноров B_{Ga} и акцепторов D_{As} и повышение концентраций акцепторов B_{As} и доноров D_{Ga} .

4. Индуцированные прогревом процессы генерации и разрушения электрически неактивных комплексов {мелкая примесь}–{собственный дефект} решетки [10,12]. Очевидным результатом такого процесса является понижение (при генерации) и возрастание (при разрушении) концентраций мелких доноров или акцепторов.

Прямые измерения концентраций мелких доноров и акцепторов в кристаллах ПИН GaAs подтверждают, что процесс термообработки действительно может приводить к заметным изменениям их концентраций [9,12].

5. Заключение

Термообработка кристаллов ПИН GaAs при $T_a = 900^\circ\text{C}$ в течение времени от 20 до 90 мин приводит к существенному изменению вида экситонного спектра ФЛ, а именно — к монотонному увеличению интенсивности полосы люминесценции, обусловленной аннигиляцией связанных экситонов A^0X , и немонотонному изменению интенсивности полосы люминесценции, обусловленной аннигиляцией связанных экситонов D^0X ; к немонотонному сдвигу в низкоэнергетическую область положения максимума и немонотонной вариации полуширины полосы люминесценции, обусловленной аннигиляцией свободных экситонов. Указанные изменения в экситонных спектрах ФЛ в результате термообработки связаны с немонотонным изменением при возрастании времени отжига их примесного состава, а именно: а) с увеличением концентрации мелких акцепторов (вероятнее всего, атомов цинка), входящих в состав связанных экситонов A^0X , вследствие их активации при термическом воздействии; б) сначала с уменьшением, а затем с возрастанием концентрации мелких доноров (вероятнее всего, атомов кремния), входящих в состав связанных экситонов D^0X , вследствие их дезактивации и активации при прогреве; в) с усилением экситон-примесного взаимодействия вследствие повышения общего содержания примесей в кристалле при термическом воздействии.

⁴ Очевидно, в общем случае $I_{A^0X} \propto \int_0^\infty N_A^0 \delta n \delta p dy$, $I_{D^0X} \propto \int_0^\infty N_D^0 \delta n \delta p dy$

и $I_X \propto \int_0^\infty \delta n \delta p dy$, где N_A^0 и N_D^0 — концентрации нейтральных акцепторов и доноров, связывающих экситоны [7]. Следовательно, высказанное утверждение справедливо, если $N_A^0, N_D^0 \neq \varphi(L)$, в частности, при $N_A^0 \approx N_A$ и $N_D^0 \approx N_D$ (последнее выполнялось в эксперименте — см. выше). В этом случае $I_{A^0X} \propto N_A^0 \int_0^\infty \delta n \delta p dy$ и $I_{D^0X} \propto N_D^0 \int_0^\infty \delta n \delta p dy$, а нормированные на величину I_X интенсивности $I_{A^0X}/I_X \propto N_A$ и $I_{D^0X}/I_X \propto N_D$ (см. также [3,7]).

Список литературы

- [1] К.Д. Глинчук, В.И. Гурошев, А.В. Прохорович. В сб.: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* (Киев, Наук. думка, 1992) вып. **24**, с. 66.
- [2] И.Ф. Айбазов, С.Б. Михрин, Б.Е. Саморуков. ФТП, **29**, 162 (1995).
- [3] А.С. Каминский, Л.И. Колесник, Б.М. Лейферов, Я.Е. Покровский. ЖПС, **36**, 745 (1982).
- [4] К.Д. Глинчук, Н.М. Литовченко, А.В. Прохорович, О.Н. Стрільчук. ФТП, **34** (5), 530 (2000).
- [5] K.D. Glinchuk, N.M. Litovchenko, A.V. Prokhorovich, O.N. Strilchuk. Phys. St. Sol. (b), **213**, 233 (1999).
- [6] L. Pavesi, M. Guzzi. J. Appl. Phys., **75**, 4779 (1994).
- [7] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulchner. Phys. Rev. B, **45**, 8989 (1992).
- [8] K.D. Glinchuk, N.M. Litovchenko, A.V. Prokhorovich, O.N. Strilchuk. *43 Int. Scientific Colloquium* (Technical University of Ilmenau, Germany, 1998) v. 2, p. 588.
- [9] M. Suemitsu, K. Terado, M. Nishijima, N. Miyamoto. J. Appl. Phys., **70**, 2594 (1991).
- [10] Чао Чень, В.А. Быковский, М.И. Тарасик. ФТП, **28**, 35 (1994).
- [11] J. van de Ven, W.J. Hartmann, L.J. Giling. J. Appl. Phys., **60**, 3735 (1986).
- [12] O. Ka, O. Oda, Y. Makita, A. Yamada. Appl. Phys. Lett., **61**, 1095 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of thermal treatment on luminescence of semi-insulating undoped GaAs crystals

K.D. Glinchuk, N.M. Litovchenko, A.V. Prokhorovich,
O.N. Strilchuk

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Changes in the near-intrinsic photoluminescence spectra of semi-insulating undoped GaAs crystals induced by their thermal treatment at 900°C from 20 to 90 min have been studied. It is shown that the above mentioned thermal treatment essentially changes (transforms) the excitonic portion of the near-intrinsic photoluminescence spectra of as-grown crystals. The findings are connected with the thermally-induced variations in the impurity content of the crystals investigated.