

# Анализ формы полосы люминесценции, обусловленной переходами свободных электронов на атомы углерода в полуизолирующих нелегированных кристаллах GaAs

© К.Д. Глинчук<sup>¶</sup>, Н.М. Литовченко, А.В. Прохорович, О.Н. Стрильчук

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

(Получена 20 июня 2000 г. Принята к печати 22 августа 2000 г.)

Проанализирована при различных температурах ( $T = 4.8-77$  К) форма наблюдаемой в полуизолирующих нелегированных кристаллах арсенида галлия полосы фотолюминесценции, обусловленной рекомбинацией свободных электронов на мелких акцепторах — атомах углерода. Показано, что при низких температурах она существенно отличается, а при высоких — близка к ожидаемой теоретической для излучательных переходов (свободный электрон)–(изолированный мелкий акцептор). Наблюдаемое различие экспериментальной и теоретической формы указанной полосы фотолюминесценции связано с уширением создаваемых углеродом акцепторных уровней (т. е. с образованием акцепторной примесной зоны) вследствие воздействия электрических полей беспорядочно расположенных ионизированных акцепторов и доноров на "изолированные" атомы углерода. Их совпадение связано с существенным возрастанием средней энергии свободных электронов (до значений порядка и выше ширины акцепторной примесной зоны).

## 1. Введение

Известно, что в арсениде галлия наблюдается интенсивная полоса фотолюминесценции (ФЛ) с положением максимума излучения  $h\nu_m = 1.4935 \pm 0.0005$  эВ при температуре  $T = 4.2$  К, обусловленная переходом свободных электронов  $e$  на мелкие акцепторы — нейтральные атомы углерода  $C_{As}^0$  (их энергия ионизации  $\varepsilon_a = 26$  мэВ) [1–3]. Изучая люминесцентные характеристики полуизолирующих специально не легированных кристаллов арсенида галлия (далее кристаллы ПИН GaAs), мы обнаружили, что форма наблюдаемой в них полосы низкотемпературной ФЛ, возникающей при указанных выше переходах  $e \rightarrow C_{As}^0$  (далее углеродная полоса ФЛ), не может быть объяснена существующими теоретическими представлениями для излучательных переходов (свободный электрон)–(изолированный мелкий акцептор) (энергия испускаемого при этом кванта света  $h\nu$ ). Для ее объяснения необходимо предположить, что атомы углерода в кристаллах ПН GaAs не являются изолированными — они взаимодействуют друг с другом и с мелкими и глубокими донорами. На этом мы и остановимся далее.

## 2. Форма полосы люминесценции, индуцированной излучательной рекомбинацией свободных электронов на мелких акцепторах в прямозонных фотопроводниках (теория)

Дальнейшее теоретическое рассмотрение спектральной интенсивности излучения  $I_{ca}(h\nu)$  будет проведено для типичного представителя прямозонных полу-

проводников — фотопроводящих кристаллов GaAs (их проводимость при низких температурах ( $T \leq 200$  К) полностью определяется фотоэлектронами (их концентрация  $\Delta n$ ) и фотодырками (их концентрация  $\Delta p$ ), ширина запрещенной зоны  $E_g$ ). Они содержат частично скомпенсированные глубокие дефекты, а также беспорядочно расположенные мелкие (водородоподобные) доноры и акцепторы. Концентрации последних относительно невелики (не перекрываются волновые функции как электронов, локализованных на донорах, так и дырок, локализованных на акцепторах). В тепловом равновесии мелкие доноры полностью заполнены дырками, а акцепторы — электронами (дырки на акцепторах и электроны на донорах появляются лишь при освещении).

### 2.1. Изолированные акцепторы (модель 1)

Этот случай реализуется при низких концентрациях акцепторов и доноров, когда каждый акцептор можно рассматривать как изолированный атом (не перекрываются ни силовые поля акцепторов, ни волновые функции дырок, локализованных на них, ни силовые поля акцепторов и доноров), образующий в запрещенной зоне дискретный уровень с энергией ионизации  $\varepsilon_a$ . Тогда форма полосы люминесценции, индуцированной рекомбинацией свободных электронов (их кинетическая энергия  $\varepsilon = h\nu - E_g + \varepsilon_a$ ) на мелких изолированных акцепторах, определяется лишь их энергетическим распределением  $\Delta n(\varepsilon)$  (очевидно,  $\Delta n(\varepsilon) \sim \rho_e(\varepsilon)\varphi_e(\varepsilon)$ , где  $\rho_e(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$  — плотность состояний в зоне проводимости, а  $\varphi_e(\varepsilon)$  — вероятность из заполнения электронами) и в невырожденных полупроводниках (в них  $\varphi_e(\varepsilon) \sim \exp(-\varepsilon/kT)$ ) описывается следующим соотно-

<sup>¶</sup> E-mail: ria@isp.kiev.ua  
Fax: (044) 2653337

шением [3–5]:

$$I_{ca}(h\nu) \propto \Delta n(\varepsilon) \propto \rho_e(\varepsilon)\varphi_e(\varepsilon) \\ \propto (h\nu - E_g + \varepsilon_a)^{1/2} \exp\left(-\frac{h\nu - E_g + \varepsilon_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где энергия испускаемых квантов света  $h\nu = \varepsilon + E_g - \varepsilon_a$ .

Очевидно, положение максимума рассматриваемой полосы излучения —

$$h\nu_{m1} = E_g - \varepsilon_a + 0.5kT, \quad (2)$$

а ее полуширина —

$$w_1 \cong 1.8kT. \quad (3)$$

Как следует из (1)–(3), рассматриваемый спектр люминесценции при  $T \rightarrow 0$  К представляет собой узкую линию с  $h\nu_{m1} \cong E_g - \varepsilon_a$ , а по мере повышения температуры будет уширяться и сдвигаться (в зависимости от изменений  $E_g$  и  $\varepsilon_a$  от  $T$ ) в низко- или высокоэнергетическую области.

## 2.2. Взаимодействующие акцепторы (модель 2)

Этот случай реализуется при относительно высоких концентрациях акцепторов и (или) доноров. Тогда возможно перекрытие электрических полей ”изолированных” акцепторов и создаваемых беспорядочно расположенными донорами и (или) однотипными (либо иными) акцепторами (очевидно, это приводит к преобразованию ранее изолированных акцепторов (см. п.2.1) во взаимодействующие акцепторы) [5–10]. Кроме того, этот случай также реализуется, если изолированные акцепторы располагаются в полях локальных внутренних напряжений, создаваемых хаотически распределенными точечными или протяженными дефектами в решетке кристалла [5,6,11]. Он имеет место и при генерации в неупорядоченном кристалле электрического поля пьезоэлектрическими фононами [11] или при перекрытии волновых функций дырок, локализованных на изолированных акцепторах [4,9,10].

Следует ожидать, что в фотопроводниках, вследствие относительно высоких концентраций в них компенсированных примесей, будет доминировать взаимодействие изолированных акцепторов с заряженными донорами и (или) акцепторами [9]. Именно этот случай и будет рассмотрен нами далее.

Беспорядок в распределении ионизированных примесей по кристаллу приводит к тому, что изолированные акцепторы оказываются в силовых полях различной величины. Следствием этого является уширение создаваемых ими уровней, т.е. образование акцепторной примесной зоны, ее полуширина  $w_h$  [7–10]. Эта зона характеризуется спектром близко расположенных дискретных акцепторных уровней (волновые функции

дырок на них остаются локализованными) с различными энергиями ионизации  $\varepsilon_{a1}, \varepsilon_{a2} \dots \varepsilon_{ai}$  и плотностями состояний  $\rho_h(\varepsilon_{ai})$  (их плотность максимальна ( $\rho_h = \rho_{h \max}$ ) при энергии  $\varepsilon_{ai} = \varepsilon_a$ ), вероятность их заполнения дырками  $\Delta\varphi_h(\varepsilon_{ai})$ , а концентрация дырок на них  $\Delta p_h(\varepsilon_{ai}) = \rho_h(\varepsilon_{ai})\Delta\varphi_h(\varepsilon_{ai})$  [7–10]. Очевидно, в этом случае при вычислении спектральной интенсивности излучения, обусловленного переходом свободных электронов (их кинетическая энергия  $\varepsilon = h\nu - E_g + \varepsilon_{ai}$ ) в акцепторную примесную зону, необходимо учесть следующее. Беспорядок в расположении ионизированных доноров и акцепторов приводит к появлению флуктуаций примесного потенциала (среднеквадратичная глубина потенциальной ямы  $\gamma$ ) [8,9]. Однако в невырожденных компенсированных полупроводниках с малой эффективной массой электронов (в частности, в рассматриваемых кристаллах ПИН GaAs) флуктуации примесного состава практически не искажают зону проводимости, т.е. положение дна зоны проводимости одинаково для всего кристалла [4,8]. Поэтому здесь спектр ФЛ будет определяться лишь энергетическим распределением свободных электронов  $\Delta n(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2} \exp(-\varepsilon/kT)$  и локализованных на акцепторах дырок  $\Delta p_h(\varepsilon_{ai})$ , поскольку вероятность излучательной рекомбинации свободных электронов и дырок, локализованных на акцепторах, практически не зависит от их энергий [4,8]. Вид спектра определяется следующим соотношением [8]:

$$I_{ca}(h\nu) \propto \int_{E_g - h\nu}^{\infty} (h\nu - E_g + \varepsilon_{ai})^{1/2} \\ \times \exp\left(-\frac{h\nu - E_g + \varepsilon_{ai}}{kT}\right) \rho_h(\varepsilon_{ai}) \Delta\varphi_h(\varepsilon_{ai}) d\varepsilon_{ai}, \quad (4)$$

где энергия излучаемых квантов света  $h\nu = \varepsilon + E_g - \varepsilon_{ai}$ .

Очевидно, положение максимума рассматриваемой полосы ФЛ  $h\nu_{m2} \geq h\nu_{m1}$ , а ее полуширина  $w_2 \geq w_1$  (несомненно,  $w_2 \cong w_1 + w_h$ , если  $\Delta\varphi_h \neq f(\varepsilon_{ai})$ ).

Из анализа соотношения (4) вытекает следующее.

При низких температурах ( $T \rightarrow 0$  К) вид спектра ФЛ будет определяться лишь энергетическим распределением уровней в акцепторной примесной зоне  $\rho_h(\varepsilon_{ai})$ , поскольку при указанной  $T$  они примерно одинаково заполнены дырками, т.е.  $\Delta\varphi_h \neq f(\varepsilon_{ai})$  (это имеет место, если коэффициенты захвата электронов и дырок акцепторами с различными энергиями ионизации  $\varepsilon_{ai}$  мало отличаются или если коэффициенты захвата ими дырок существенно выше чем электронов [8,12]), а свободные электроны занимают состояния на дне зоны проводимости ( $I_{ca}(h\nu) \sim \rho_h(\varepsilon_{ai})\Delta\varphi_h(\varepsilon_{ai}) \sim \rho_h(\varepsilon_{ai})$ , где  $h\nu = E_g - \varepsilon_{ai}$ ). Тогда при излучательной рекомбинации свободных электронов на уровнях в акцепторной примесной зоне следует ожидать появления широкой полосы люминесценции с максимумом излучения  $h\nu_{m2} \cong E_g - \varepsilon_a$  и полушириной  $w_h$  порядка энергетического размытия энергий ионизации акцепторных уровней. Ее структура будет определяться переходами свободных электронов

на отдельные акцепторные уровни  $\varepsilon_{ai}$  (суммарный спектр представляет собой интеграл от отдельных линий люминесценции, обусловленных переходами  $e \rightarrow \varepsilon_{ai}$ ), т. е. низкотемпературные величины  $I_{ca}$  будут отражать распределение плотности состояний в акцепторной примесной зоне (очевидно,  $I_{ca}(h\nu) \sim \rho_h(\varepsilon_{ai})$ , если  $\Delta\varphi_h \neq f(\varepsilon_{ai})$ ).

По мере повышения температуры следует ожидать следующих изменений в спектре ФЛ. Во-первых, будет происходить сдвиг положения максимума (по закону  $h\nu_{im} = E_g - \varepsilon_{ai} + 0.5kT$ ) и уширение (по закону  $w_{i1} = 1.8kT$ ) каждой линии излучения, связанное с увеличением кинетической энергии свободных электронов, т. е. с переходом свободных электронов разных энергий на данный акцепторный уровень  $\varepsilon_{ai}$ . Тогда вследствие отмеченного наблюдаемый при определенной температуре спектр излучения будет представлять собой сумму элементарных спектров, обусловленных переходами свободных электронов на отдельно взятый уровень  $\varepsilon_{ai}$  в примесной зоне. Во-вторых, будет происходить сдвиг спектра ФЛ в низкоэнергетическую область и уменьшение его полуширины, связанное с тем, что локализованные состояния в акцепторной зоне будут постепенно заполняться электронами (очевидно, сначала более интенсивно расположенные ближе к потолку валентной зоны, так как, несомненно,  $\Delta\varphi_h(\varepsilon_{ai}) \sim \exp(\varepsilon_{ai}/kT)$ ), т. е. концентрация дырок на них будет монотонно уменьшаться (этот процесс приводит к термическому гашению интенсивности ФЛ, индуцируемой акцепторами [12]). Этот эффект наиболее ярко проявляется при умеренных температурах ( $\Delta\varphi_h = f(\varepsilon_{ai})$  при  $kT \leq w_h$ ). Он почти исчезает при достаточно высоких температурах ( $kT \gg w_h$ ), когда большинство акцепторных состояний примерно одинаково заполнено дырками ( $\Delta\varphi_h \neq f(\varepsilon_{ai})$ ). В частности, как следует из соотношения (4), обусловленное этим эффектом смещение максимума излучения  $\Delta h\nu_m = -w_h^2/(8 \ln 2)kT \cong -0.18w_h^2/kT$ .

### 2.3. Сравнение моделей 1 и 2

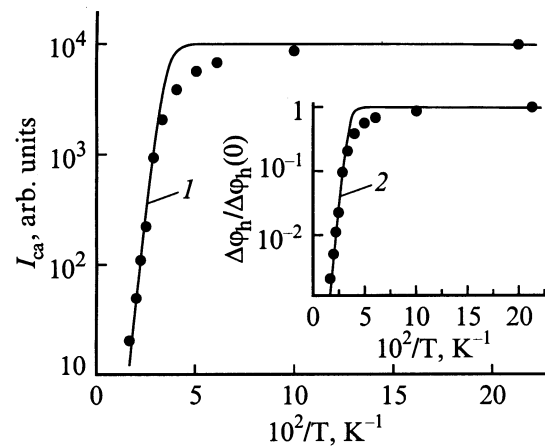
Как и следовало ожидать, эти модели дают существенно отличающиеся спектры ФЛ при низких температурах. Однако при достаточно высоких температурах ( $w_1 \cong 1.8kT \gg w_h$ ) они должны приводить к примерно одинаковому их виду ( $h\nu_{m1} \approx h\nu_{m2}$ , а  $w_1 \approx w_2$ ).

## 3. Методика исследований и характеристика кристаллов ПИН GaAs

Исследования проведены на типичных фотопроводниках — кристаллах ПИН GaAs (их темновая проводимость  $\sigma \rightarrow 0$  при  $T \leq 200$  К). Доминирующая глубокая примесь в них — антиструктурные дефекты EL2, их концентрация  $N_{EL2} = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , из них в положительно заряженном состоянии  $N_{EL2}^+ = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Основной мелкой компенсирующей примесью в них являлись легко

ионизируемые акцепторы — атомы углерода (их концентрация  $N_C \cong 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). В тепловом равновесии они были полностью заполнены электронами, т. е. находились в отрицательно заряженном состоянии. Дырки на них появляются лишь при освещении (вероятность заполнения атома углерода дыркой  $\Delta\varphi_h$ ). Кроме того, эти кристаллы содержали также в относительно небольшой концентрации  $N_d$  фоновые мелкие доноры (их концентрация  $N_d \cong 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). В тепловом равновесии они были полностью заполнены дырками, т. е. находились в положительно заряженном состоянии. Электроны на них появляются лишь при освещении. Освещение не приводило к заметным изменениям концентраций ионизированных акцепторов и доноров (в частности,  $\Delta\varphi_h \ll 1$  при используемых  $L$ ).

Исследовалась люминесценция, возбуждаемая сильнопоглощаемым излучением He-Ne-лазера, энергия квантов 1.96 эВ, коэффициент поглощения света  $2.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Анализ спектров ФЛ проводился на спектрометре МДР-23 с разрешением не хуже 0.3 мэВ при температурах от 4.8 до 77 К и интенсивностях освещения  $L$  от  $10^{17}$  до  $10^{19} \text{ кв./см}^2 \cdot \text{с}$ . Приведенные далее спектры люминесценции, индуцированные переходами свободных электронов на атомы углерода, получены путем их выделения из спектра краевой ФЛ [12,13]. Наблюдаемые закономерности температурных вариаций формы изучаемой углеродной полосы (положения максимума  $h\nu_m$  и полуширины  $w$ ) практически (в пределах точности изменений величин  $h\nu_m (\pm 0.5 \text{ мэВ})$  и  $w (\pm 0.5 \text{ мэВ})$ ) не зависели от  $L$  (см. далее), поэтому нами будут приведены данные, полученные при  $L = 10^{18} \text{ кв./см}^2 \cdot \text{с}$ . При используемых в настоящей работе величинах  $L$  и  $T$  арсенид галлия был невырожденным, т. е. для объяснения формы наблюдаемой в нем углеродной полосы ФЛ и закономерностей



**Рис. 1.** Зависимости интенсивности полосы ФЛ, индуцируемой рекомбинацией свободных электронов на атомах углерода (1), а также относительной вероятности их заполнения дырками (2) от температуры в кристаллах ПИН GaAs. Точки — эксперимент, сплошные линии — теоретические кривые  $I_{ca} = f(1/T)$  и  $\Delta\varphi_h/\Delta\varphi_h(0) = f(1/T)$ , построенные по соотношениям (5) и (6) соответственно (параметры кривых см. в тексте).

изменений положения ее максимума и полуширины от температуры и интенсивности возбуждения можно было использовать приведенные выше соотношения (1)–(4).

Интенсивность полосы люминесценции  $I_{ca}$  (очевидно,  $I_{ca} \sim \Delta n N_C \Delta \varphi_h$ , на опыте  $I_{ca} \sim \Delta p \sim L$  при низких  $T$  и  $I_{ca} \sim \Delta n \Delta p \sim L^2$  при высоких  $T$  [12]) изменялась с температурой по закону (рис. 1)

$$I_{ca} = \frac{aL^2}{bL + Q_+ \exp(-\varepsilon_a/kT)}, \quad (5)$$

где  $a \neq f(T, L)$ ,  $b = 10^{-6}$  c/см,  $L = 10^{18}$  кв./см<sup>2</sup> · с),  $Q_+$  ( $Q_+ \sim T^{3/2}$ ) — эффективная плотность состояний в валентной зоне и  $\varepsilon_a = 26$  мэВ (сомножитель  $L^2$  при коэффициенте  $a$  записан исходя из наблюдаемых при низких и высоких  $T$  зависимостей  $I_{ca}$  от  $L$ ).

Указанные изменения  $I_{ca} = f(1/T)$  были в основном связаны с соответствующими изменениями вероятности заполнения атомов углерода дырками ( $I_{ca} \sim \Delta \varphi_h$  так как  $\Delta n \neq f(T)$ ), а именно с термически стимулированным понижением заполнения дырками акцепторных уровней углерода. Из этого следует, что в изучаемых кристаллах вероятность заполнения атомов углерода дырками определяется следующим соотношением (рис. 1):

$$\frac{\Delta \varphi_h}{\Delta \varphi_h(0)} = \frac{bL}{bL + Q_+ \exp(-\varepsilon_a/kT)}, \quad (6)$$

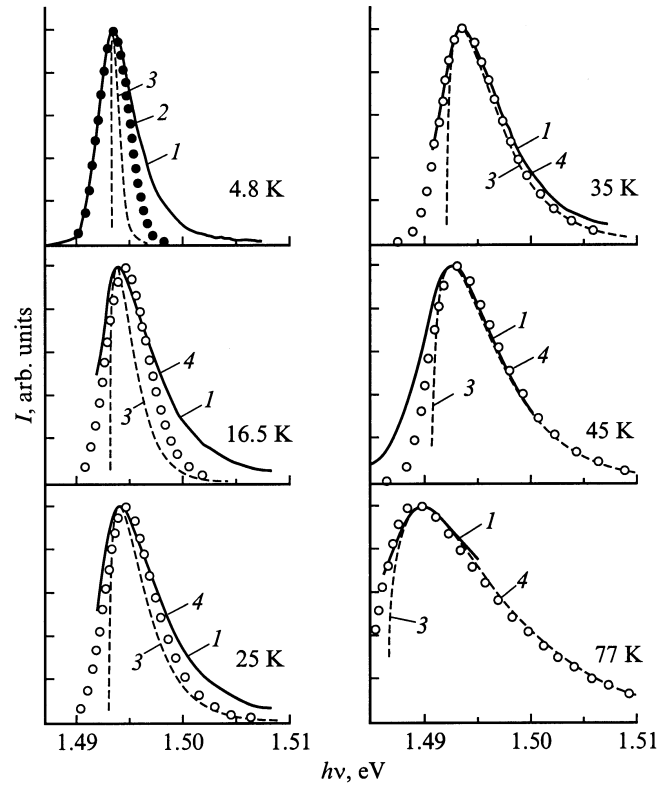
где  $\Delta \varphi_h(0)$  — значение  $\Delta \varphi_h$  при  $T \rightarrow 0$  K ( $\Delta \varphi_h(0) \ll 1$ , см. выше),  $b = 10^{-6}$  c/см,  $L = 10^{18}$  кв./см<sup>2</sup> · с), а  $\varepsilon_a = 26$  мэВ [ $\Delta \varphi_h \neq f(L, T)$  при низких температурах ( $Q_+ \exp(-\varepsilon_a/kT) \ll bL$ ) и почти экспоненциально, по закону  $\Delta \varphi_h \sim LT^{3/2} \exp(26 \text{ мэВ}/kT)$ , понижается при высоких температурах ( $Q_+ \exp(-\varepsilon_a/kT) \gg bL$ ).

#### 4. Форма полосы люминесценции, индуцированной излучательной рекомбинацией свободных электронов на мелких акцепторах — атомах углерода в кристаллах ПИН GaAs (эксперимент)

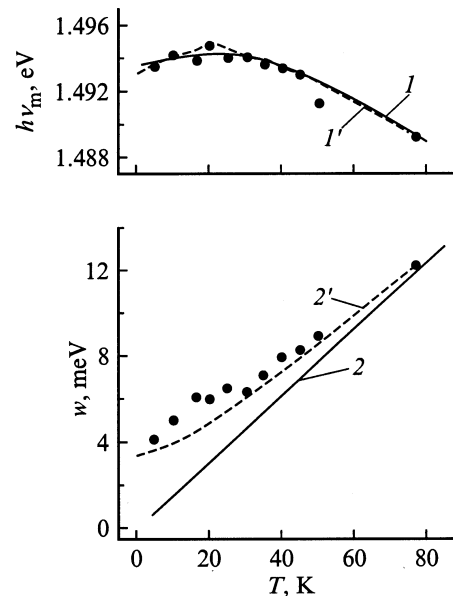
##### 4.1. Результаты

На рис. 2 приведены измеренные при различных температурах в кристаллах ПИН GaAs спектры ФЛ, индуцируемые переходом свободных электронов на заполненные дырками атомы углерода. Как видно, при низкой температуре ( $T = 4.8$  K) спектр ФЛ может быть приближенно описан гауссовой кривой с положением максимума излучения  $h\nu_m = 1.493$  эВ и полушириной  $w = 3.4$  мэВ:

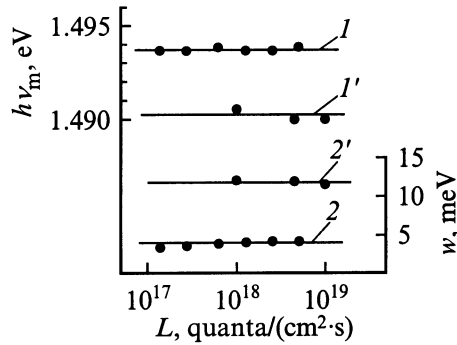
$$I_{ca}(h\nu) = I_{ca}(h\nu_m) \exp \left[ -(4 \ln 2) \frac{(h\nu - h\nu_m)^2}{w^2} \right]. \quad (7)$$



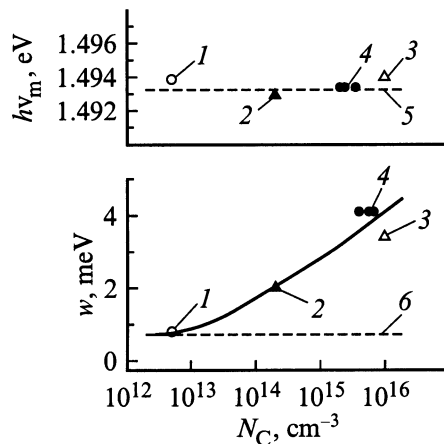
**Рис. 2.** Полосы ФЛ, возникающие при переходе свободных электронов на нейтральные атомы углерода при различных температурах в кристаллах ПИН GaAs. 1 — эксперимент, 2 — гауссова кривая, построенная по соотношению (7); 3 и 4 — теоретические кривые, рассчитанные по соотношениям (1) и (4) соответственно (параметры кривых см. в тексте).



**Рис. 3.** Зависимости  $h\nu_m$  и  $w$  для углеродной полосы ФЛ от температуры в кристаллах ПИН GaAs. Точки — эксперимент, сплошные и штриховые линии 1, 1', 2 и 2' — теоретические зависимости  $h\nu_m(T)$  и  $w(T)$ , построенные согласно соотношениям (2), (4), (3) и (4) соответственно (параметры кривых см. в тексте).



**Рис. 4.** Зависимости  $h\nu_m$  ( $1, 1'$ ) и  $w$  ( $2, 2'$ ) для углеродной полосы ФЛ от интенсивности возбуждения при  $T = 4.8$  ( $1, 2$ ) и  $77$  К ( $1', 2'$ ).



**Рис. 5.** Положение максимума и полуширина индуцированной углеродом полосы ФЛ в кристаллах ПИН GaAs с различным содержанием акцепторов (атомов углерода) и доноров при  $T = 1.8$  (3),  $4.2$  (1) и  $4.8$  К (2, 4).  $N_d \cong 10N_C$  (1, 2);  $N_d + N_{EL2} \cong 3N_C$  (3, 4). 1, 2 и 3 — по данным работ [1], [3] и [13] соответственно; 4 — данные настоящей работы. Штриховые линии 5 и 6 — теоретические кривые, построенные по соотношениям (2) и (3) соответственно (параметры кривых см. в тексте).

По мере повышения температуры форма спектра ФЛ видоизменяется, наблюдается немонотонный сдвиг положения максимума излучения (сначала в высокоэнергетическую, а затем в низкоэнергетическую область) и монотонное увеличение ее полуширины.

Отмеченное также следует из приведенных на рис. 3 зависимостей положения максимума и полуширины изучаемой углеродной полосы ФЛ от температуры.

На рис. 4 показаны при низких и высоких температурах (в области  $I_{ca} \neq f(1/T)$  и  $I_{ca} = f(1/T)$ , см. рис. 3) положение максимума и полуширины углеродной полосы люминесценции от интенсивности возбуждения. Как видно, величины  $h\nu_m$  и  $w$  (как и форма самой полосы ФЛ) практически не зависят от  $L$ .

На рис. 5 приведены полученные нами, а также иными авторами [1,3,13] данные о зависимости низкотемпера-

турных ( $T = 1.8-4.8$  К) величин  $h\nu_m$  и  $w$  для углеродной полосы люминесценции от концентрации атомов углерода  $N_C$  и мелких фоновых доноров  $N_d$ .<sup>1</sup> Как видно,  $h\nu_m$  не зависит от  $N_C$  и  $N_d$ , а  $w$  тем выше, чем больше  $N_C$  и  $N_d$ .

## 4.2. Обсуждение результатов

**4.2.1. Анализ по модели 1.** На рис. 2 показаны рассчитанные по соотношению (1) для различных температур теоретические спектры ФЛ, обусловленные излучательной рекомбинацией свободных электронов на изолированных атомах углерода (при расчете теоретических зависимостей значения  $E_g = f(T)$  определялись из данных работы [14]). Как видно, наблюдается отличие экспериментальных и теоретических форм спектров ФЛ, обусловленных электронными переходами  $e \rightarrow C_{As}^0$ . Это отличие достаточно велико при низких температурах ( $T \leq 25$  К). Однако при высоких температурах ( $T \geq 35$  К) это отличие существенно меньше.

На рис. 3 показаны теоретические (рассчитанные по соотношениям (2) и (3)) зависимости  $h\nu_m$  и  $w$  для изучаемых переходов  $e \rightarrow C_{As}^0$  от температуры. Как видно, во всем температурном интервале наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей  $h\nu_m = f(T)$ . В то же время наблюдаемый вид зависимостей  $w = f(T)$  отличается от теоретического при низких температурах и близок к теоретическому при высоких температурах.

Экспериментальные зависимости  $h\nu_m$  и  $w$  от  $L$  (см. рис. 4) в принципе не противоречат теоретическим (см. соотношения (2) и (3)).

На рис. 5 приведены ожидаемые (исходя из простейшей модели 1) теоретические зависимости величин  $h\nu_m$  и  $w$  для изучаемой полосы ФЛ от концентрации углерода и фоновых доноров. Как видно, значения  $h\nu_m$  близки к теоретическим (см. соотношение (2)) во всем диапазоне значений  $N_C$  и  $N_d$ . Однако величины  $w$  близки к теоретическим (определяемым соотношением (3)) лишь в слабо легированных кристаллах (рис. 5). В сильно легированных кристаллах ПИН GaAs ( $N_C, N_d \cong 10^{15}-10^{16}$  см<sup>-3</sup>) величины  $w$  значительно выше (рис. 5).

## 4.3. Анализ по модели 2.

Из приведенных выше данных видно, что теоретическая модель 1 не может объяснить наблюдаемый в кристаллах ПИН GaAs при низких температурах вид спектра ФЛ, обусловленного излучательной рекомбинацией свободных электронов на атомах углерода (наблюдается существенное отличие экспериментальных и теоретических спектров ФЛ, в частности, его значительное уширение). Лишь при умеренных и высоких температурах экспериментально наблюдаемая форма спектров

<sup>1</sup> В [3] приведены данные для величин  $w$  при 7 К ( $w \cong 1.2$  мэВ  $\cong 2kT$ ) и 10 К ( $w \cong 1.6$  мэВ  $\cong 2kT$ ). Их значения близки к теоретически ожидаемым. Поэтому на рис. 5 показаны величины  $w$ , экстраполированные к 4.8 К ( $w \cong 0.8$  мэВ  $\cong 1.8kT$ ).

ФЛ удовлетворительно совпадает с теоретической (по мере повышения температуры форма рассматриваемой полосы ФЛ приближается к ожидаемой теоретической). В связи с изложенным необходимо провести анализ экспериментальных данных, используя теоретическую модель 2.

Очевидно, для объяснения экспериментальных данных (в частности, значительного уширения при низких температурах углеродных спектров ФЛ) необходимо предположить, что в исследуемых кристаллах ПИН GaAs атомы углерода не являются изолированными. Тогда одним из наиболее вероятных объяснений наблюдаемого при низких температурах уширения углеродной полосы ФЛ и изменения ее формы при вариации температуры является следующий (этот механизм подтверждается наблюдаемой на опыте зависимостью  $w = f(N_C, N_d)$ , т.е. значительным уширением исследуемой полосы ФЛ в кристаллах ПИН GaAs, см. рис. 5).

Вследствие относительно высокой средней концентрации атомов углерода, а также значительных концентраций легко ионизируемых и глубоких доноров, в кристаллах ПИН GaAs весьма вероятен структурный беспорядок — значительные флуктуации концентраций отрицательно заряженных акцепторов  $N_C^-$  и положительно заряженных мелких  $N_d^+$  и глубоких  $N_{EL2}^+$  доноров, т.е. скопления беспорядочно расположенных близлежащих заряженных акцепторов и доноров. Это приводит к существенному силовому взаимодействию атомов углерода между собой и с мелкими и глубокими донорами, т.е. возникновению флуктуаций примесного потенциала (как следует из приведенного далее значения  $w_h$ , среднеквадратичная глубина потенциальной ямы  $\gamma \cong 1.5$  мэВ). Следствием воздействия электрических полей флуктуаций на нейтральные атомы углерода (именно на них происходит излучательная рекомбинация свободных электронов) является появление широкого диапазона энергий ионизации атомов углерода  $\varepsilon_{ai}$  (существенное концентрационное уширение энергетического спектра создаваемых ими уровней, т.е. образование акцепторной примесной зоны) (см. п. 2.2).<sup>2</sup> Весьма вероятно, что заполнение любых уровней в этой зоне, как следует из наблюдаемой на опыте зависимости  $\Delta\varphi_h = f(1/T)$ , будет определяться соотношением

$$\frac{\Delta\varphi_h(\varepsilon_{ai})}{\Delta\varphi_h(0, \varepsilon_{ai})} = \frac{bL}{bL + Q_+ \exp(-\varepsilon_{ai}/kT)}, \quad (8)$$

где  $\Delta\varphi_h(0, \varepsilon_{ai})$  — значение  $\Delta\varphi_h(\varepsilon_{ai})$  при  $T \rightarrow 0$  К ( $\Delta\varphi_h(0, \varepsilon_{ai}) \ll 1$ , см. выше); очевидно,  $\Delta\varphi_h \neq f(\varepsilon_{ai})$  при низких температурах ( $Q_+ \exp(-\varepsilon_{ai}/kT) \ll bL$ ) и экспоненциально, по закону

<sup>2</sup> В исследуемых кристаллах концентрации заряженных акцепторов и доноров примерно равны (очевидно,  $N_C^- \cong N_d^+ + N_{EL2}^+$ ). Следовательно, вблизи каждого донора находится один акцептор. Однако, вследствие их беспорядочного расположения, расстояние между ними, т.е. создаваемые ими силовые поля, существенно отличаются в различных точках кристалла. Тогда наблюдаемое уширение уровней углерода связано с тем, что последние попадают в силовые поля разной величины.

$\Delta\varphi_h(\varepsilon_{ai}) \sim \exp(\varepsilon_{ai}/kT)$ , уменьшается при высоких температурах ( $Q_+ \exp(-\varepsilon_{ai}/kT) \gg bL$ ).

Сама плотность акцепторных уровней в примесной зоне кристаллов ПИН GaAs, исходя из изложенного в п. 2.2 и наблюдаемой (при  $\Delta\varphi_h \neq f(\varepsilon_{ai})$ , см. соотношение (8)) формы низкотемпературного спектра ФЛ (см. соотношение (7)), описывается следующей гауссовой кривой:

$$\rho_h = \rho_{h \max} \exp \left[ -(4 \ln 2) \frac{(\varepsilon_{ai} - \varepsilon_a)^2}{w_h^2} \right], \quad (9)$$

где  $\varepsilon_a = 26$  мэВ и  $w_h = 3.4$  мэВ — полуширина спектра плотности состояний в примесной акцепторной зоне (несомненно,  $w_h = (8 \ln 2)^{1/2} \cdot \gamma$ , см. [8]).

Отмеченное, естественно, находит отображение в значительном возрастании полуширины индуцируемой углеродом (переходами  $e \rightarrow C_{As}^0$ ) полосы люминесценции —  $w$  становится порядка "размазывания" энергий ионизации атомов углерода  $\varepsilon_{a \max} - \varepsilon_{a \min} \cong 4$  мэВ (см. п. 2.2).

Несомненно, температурное уширение рассматриваемой полосы люминесценции связано в основном с соответствующими изменениями энергетического распределения электронов в зоне проводимости (они занимают тем более высокие энергетические состояния, чем выше температура). Само уширение несколько ниже ожидаемого, поскольку одновременно с ростом температуры (при не слишком высоких ее значениях) происходит относительно небольшое сужение спектра ФЛ вследствие уменьшения заполнения дырками самых мелких состояний в акцепторной примесной зоне (см. п. 2.2).<sup>3</sup> Очевидно, при высоких температурах ( $T > w_h/1.8$ ) указанное температурное уширение спектра излучения может существенно превышать начальную (наблюдаемую при низких  $T$ ) полуширину углеродной полосы люминесценции ( $w_1 \cong 1.8kT \gg w_h$ ). Поэтому при высоких температурах ( $T \geq 35$  К) вид рассматриваемого углеродного спектра будет почти полностью определяться обсуждаемым температурным уширением —  $w_2 \cong w_1 \gg w_h$  (рис. 2 и 3).

Следует также ожидать совпадения экспериментальных и теоретических (для переходов  $e \rightarrow C_{As}^0$ ) зависимостей  $h\nu_m = f(T)$ . Это связано с тем, что максимальная плотность состояний в акцепторной примесной зоне находится при энергии  $\varepsilon \cong \varepsilon_a$  [4,8]. Поэтому положение максимума люминесценции изучаемой углеродной полосы ФЛ определяется соотношением, близким к (2), независимо от того, связано ли излучение с изолированными или взаимодействующими (приводящими к образованию примесной зоны) атомами углерода.

Отмеченная выше независимость вида спектров ФЛ (величин  $h\nu_m$  и  $w$ ) от  $L$ , т.е.  $\Delta p$  (на опыте  $\Delta p \sim L$ ), связана с тем, что в исследуемых кристаллах заполнение электронных состояний в примесной зоне при низких температурах ( $\Delta\varphi_h \neq f(T)$ ) вообще не зависит от  $L$ ,

<sup>3</sup> Как видно из соотношения (8), увеличение  $L$  расширяет область независимости  $\Delta\varphi_h$  от  $T$ . Очевидным следствием этого будет сдвиг к высоким температурам начала области, в которой отмеченное сужение спектра ФЛ имеет место.

а при высоких ( $\Delta\varphi_h = f(T)$ ) — одинаково изменяется с  $L$  (см. соотношение (8)).<sup>4</sup>

Приведенные объяснения подтверждаются сравнением измеренных и теоретических (построенных по соотношению (4) с помощью численного интегрирования) форм углеродных спектров ФЛ при различных температурах. Это сравнение показано на рис. 4 и 5 (при расчете теоретических кривых величины  $\Delta\varphi_h$  и  $\rho_h$  задавались соотношениями (8) и (9), где  $L = 10^{18}$  кв./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ). Как видно, наблюдается качественное согласие экспериментальной и теоретической (по модели 2) формы рассматриваемой углеродной полосы ФЛ и температурных изменений положения ее максимума и полуширины. Сравнительно небольшое отличие экспериментальной и теоретической формы спектра ФЛ связано в основном с использованием весьма грубой теоретической модели для описания излучательных переходов свободных электронов на дырки в акцепторной примесной зоне (в частности, неучет искажения краев зоны проводимости и валентной зоны флуктуирующим примесным потенциалом, пренебрежение возможной зависимостью вероятностей перехода свободных электронов на расщепленные уровни углерода от  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_{ai}$  и др. [8,15,16]).

## 5. Заключение

Наблюдаемое в кристаллах ПИН GaAs при низких температурах существенное отличие формы полосы ФЛ, индуцируемой переходами свободных электронов на вводимые углеродом акцепторные уровни, от теоретически ожидаемой связано с концентрационным уширением последних, а их совпадение при высоких температурах — с увеличением средней энергии свободных электронов. Предлагаемая теоретическая модель излучательных переходов (свободный электрон)–(углеродная примесная зона) удовлетворительно объясняет наблюдаемые температурные изменения формы рассматриваемой полосы ФЛ, в частности, вариации положения максимума и ее полуширины. Отмеченное важно для понимания физики электронных процессов в интерметаллических полупроводниках.

## Список литературы

- [1] M. Ozeki, K. Nakai, K. Dazai, O. Ryuzan. *Japan. J. Appl. Phys.*, **13**, 1121 (1974).
- [2] D.J. Ashen, P.J. Dean, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin. *J. Phys. Chem. Sol.*, **36**, 1041 (1975).
- [3] T. Kamiya, E. Wagner. *J. Appl. Phys.*, **48**, 1928 (1977).
- [4] А.П. Леванюк, В.В. Осипов. *УФН*, **133**, 427 (1981).
- [5] L. Pavesi, M.J. Guzzi. *J. Appl. Phys.*, **75**, 4779 (1994).
- [6] A.M. Stoneham. *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 82 (1969).
- [7] А.А. Кальфа, Ш.М. Коган. *ФТП*, **6**, 2175 (1972).

- [8] А.П. Леванюк, В.В. Осипов. *ФТП*, **7**, 1575 (1973).
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [10] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990).
- [11] J.D. Dow, D.L. Smith, F.L. Lederman. *Phys. Rev. B*, **8**, 4612 (1973).
- [12] К.Д. Глинчук, Н.М. Литовченко, А.В. Прохорович, О.Н. Стрильчук. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, вып. 34, 42 (1999).
- [13] M. Maciaszek, D.W. Rogers, R.P. Bult. *Canad. J. Phys.*, **67**, 384 (1989).
- [14] E. Grilly, M. Guzzi, L. Pavesi. *Phys. Rev. B*, **45**, 1638 (1992).
- [15] В.В. Осипов, Т.И. Соболева, М.Г. Фойгель. *ФТП*, **11**, 1277 (1977).
- [16] В.В. Осипов, Т.И. Соболева, М.Г. Фойгель. *ФТП*, **13**, 542 (1979).

*Редактор В.В. Чалдышев*

## An analysis of the shape of a luminescence band induced by free electron-to-carbon atom transitions in 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** The shape of a photoluminescence band observed due to recombination of free electrons on shallow acceptors (carbon atoms) in semi-insulating undoped GaAs crystals has been analyzed at different temperatures ( $T = 4.8$  to 77 K). It is shown that at low temperatures the shape in question essentially differs from the theoretical one while at high temperatures is very close to it for radiative transitions of free electrons to isolated shallow acceptors. The observed difference of the experimental and theoretical shapes of the photoluminescence band is connected with the broadening of carbon-induced acceptor levels (i.e. with the formation of the acceptor impurity band), resulting from the influence of electric fields of randomly distributed ionized acceptors and donors on "isolated" carbon atoms. Coincidence of the shapes is connected with a considerable increase in the energy of free carriers (to the values up and above the width of the acceptor impurity band).

<sup>4</sup> Заметим, что если с увеличением  $L$ , т.е.  $\Delta\rho$ , температурная область значений  $\Delta\varphi_h = f(T)$  переходит в область  $\Delta\varphi_h \neq f(T)$  (см. соотношение (8)), то рост  $\Delta\rho$  будет приводить к смещению  $h\nu_m$  на величину  $\Delta h\nu_m \cong -0.18w_h^2/kT$  (см. выше).