

О ПРИРОДЕ ИНДУЦИРУЕМЫХ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В p -GaAs(Zn)

Е. В. Винник, К. Д. Глинчук, В. И. Гуров, А. В. Прохорович

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 9.07.1992. Принята к печати 8.10.1992)

Радиационно-термическое воздействие [облучение быстрыми нейтронами ($\Phi = 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и последующий отжиг ($T^* = 100 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$)] кристаллов p -GaAs(Zn) приводит к появлению в их спектре люминесценции относительно широкой (положение максимума излучения $h\nu_m \approx 1.38 \text{ эВ}$) с тонкой структурой (положение линий $h\nu = 1.4300, 1.4190, 1.4080, 1.3940, 1.3830$ и 1.3720 эВ) полосы излучения. Отмеченная полоса люминесценции обусловлена стимулированным радиационно-термическим воздействием донорно-акцепторными парами $V_{As}Zn_{Ga}$ — рекомбинация связанных в них электронов и дырок приводит к появлению широкой бесструктурной (вследствие эмиссии большого числа TA - и LO -фотонов) полосы излучения с $h\nu_m \approx 1.38 \text{ эВ}$, а аннигиляция связанных на них экситонов обуславливает появление структурной (вследствие эмиссии небольшого числа TA - и LO -фононов) полосы излучения с положением бесфононной линии $h\nu_0 = 1.430 \text{ эВ}$.

Введение. Известно, что радиационно-термическое воздействие (РТВ) на кристаллы p -GaAs(Zn), т. е. облучение их быстрыми частицами (электронами [1], нейтронами [2]) и последующий отжиг, приводит к появлению в низкотемпературных спектрах фотолюминесценции (ФЛ) сложной по форме полосы люминесценции, представляющей собой наложение двух элементарных полос — широкой бесструктурной (положение максимума излучения $h\nu_m$ вблизи 1.38 эВ) и относительно узкой с ярко выраженной фононной структурой (положение бесфононной линии $h\nu_0$ вблизи 1.430 эВ) [1, 2]. Предполагается, что широкая бесструктурная полоса люминесценции с $h\nu_m \approx 1.38 \text{ эВ}$ (ее интенсивность $I_{1.38}$) обусловлена излучательной рекомбинацией электронов и дырок, связанных в стимулированных РТВ донорно-акцепторных (ДА) парак вакансия мышьяка V_{As} —атом цинка Zn_{Ga} $V_{As}^0Zn_{Ga}^0$ (соответствующая реакция $V_{As}^0Zn_{Ga}^0 \rightarrow V_{As}^+Zn_{Ga}^- + h\nu$) [1-3], а структурная полоса ФЛ с $h\nu_0$ вблизи 1.430 эВ (ее интенсивность $I_{1.43}$) — излучательной аннигиляцией экситонов X , связанных на стимулированных РТВ ДА парак $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$ [1], либо атом мышьяка на месте галлия As_{Ga} —атом меди $Cu_{Ga}As_{Ga}^+Cu_{Ga}^0$ [4] (т. е. излучательной рекомбинацией в экситон-примесных комплексах $[V_{As}^+Zn_{Ga}^-, X]$ либо $[As_{Ga}^+Cu_{Ga}^0, X]$, соответствующие реакции $[V_{As}^+Zn_{Ga}^-, X] \rightarrow V_{As}^+Zn_{Ga}^- + h\nu$, либо $[As_{Ga}^+Cu_{Ga}^0, X] \rightarrow As_{Ga}^+Cu_{Ga}^0 + h\nu$). Выяснению природы центров, связывающих экситоны (представляют ли они собой ДА пары $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$ либо $As_{Ga}^+Cu_{Ga}^0$), и посвящена настоящая работа. Отмеченное выяснение основано на детальном сравнении индуцированных РТВ изменений в концентрациях 1.38 эВ излучающих центров (ДА пар $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$ и $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$, они определяют интенсивность ДА люминесценции с $h\nu_m \approx 1.38 \text{ эВ}$) $N_{1.38}$ и 1.43 эВ излучающих центров (ДА пар $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$ либо $As_{Ga}^+Cu_{Ga}^0$, они связывают экситоны и определяют интенсивность экситонной люминесценции с $h\nu_0 = 1.430 \text{ эВ}$) $N_{1.43}$.

Исходными для опытов являлись легированные атомами цинка (они являются акцепторами, их концентрация $N_{Zn} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) кристаллы $p\text{-GaAs}$ [атомы цинка были частично скомпенсированы (степень компенсации $k = N_{Si}/N_{Zn} \cdot 0.05$) донорными атомами кремния (их концентрация N_{Si}); концентрация равновесных дырок в них $p_0 = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 300 К. В их спектре ФЛ наблюдалась лишь «краевая» полоса люминесценции (обусловленная в основном излучательной рекомбинацией свободных и локализованных электронов на атомах цинка) с положением максимума излучения $h\nu_m^*$ вблизи 1.485 эВ при 4.2 К («примесное» излучение в них было обусловлено «ростовыми» парами $V_{As}Zn_{Ga}$ и устранялось путем термического разрушения последних [2, 5]).

Облучение кристаллов $p\text{-GaAs}(Zn)$ быстрыми нейтронами [интегральная доза облучения $\Phi = 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$, средняя энергия нейтронов $E \approx 2 \text{ МэВ}$, концентрация созданных облучением точечных дефектов доноров N_d ($N_d \ll \ll N_{Si}$) и акцепторов N_a ($N_a \ll N_{Zn} - N_{Si}$), очевидно, $N_d, N_a \sim \Phi$] проводилось при 60 °С.

Изохронный (длительностью $t = 1 \text{ ч}$) отжиг облученных нейтронами кристаллов $p\text{-GaAs}(Zn)$ проводился при $T^* = 100 - 350 \text{ °С}$. Облучение и последующий отжиг мало изменяли концентрации основной легирующей примеси (атомов Zn) и «фоновых» примесей (атомов Si, Cu и др.), а также (вследствие указанных выше низких по сравнению с N_{Si} и $N_{Zn} - N_{Si}$ значений N_d и N_a) величины p_0 и k , т. е. равновесное заполнение атомов цинка при 4.2 К электронами φ_n ($\varphi_n \approx k$) и дырками $\varphi_p = 1 - \varphi_n$ ($\varphi_p \approx 1 - k$).

Прогрев контрольных (необлученных) кристаллов не приводил к изменению первоначального (без «примесных» полос излучения) вида их спектров ФЛ, поэтому наблюдаемые при РТВ изменения в их спектрах ФЛ были полностью обусловлены радиационным воздействием.

ФЛ кристаллов $p\text{-GaAs}(Zn)$ (исследования проводились при $T = 4.2 \text{ К}$) возбуждалась излучением He-Ne-лазера (энергия квантов света $h\nu = 1.96 \text{ эВ}$, интенсивность возбуждения $L = 10^{18} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{с}$, концентрация избыточных электронов $\delta n \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$); возбуждение мало изменяло величины φ_n и φ_p , т. е. равновесные (при $L = 0$) концентрации пар $V_{As}Zn_{Ga}$ в доминирующих зарядовых состояниях $V_{As}^+Zn_{Ga}^0 N_{1.38}^+$ и $V_{As}^+Zn_{Ga}^- N_{1.38}^0$ (очевидно, $N_{1.38}^+/N_{1.38}^0 = \varphi_p/\varphi_n$, а $N_{1.38}^0 + N_{1.38}^+ = N_{1.38}$). Измерение спектров ФЛ проводилось на монохроматоре МДР-23 (с разрешением не хуже $4 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$, излучение регистрировалось охлаждаемым до 80 К фотоприемником ФЭУ-62, истинная форма полос ФЛ получалась с учетом спектральной чувствительности системы монохроматор—фотоприемник в области линейной зависимости интенсивностей ФЛ $I_{1.38}$ и $I_{1.43}$ от L).

В исследуемых кристаллах лишь небольшая часть избыточных носителей тока рекомбинировала через рассматриваемые центры люминесценции (доминировали процессы безызлучательной рекомбинации неравновесных электронов и дырок через исходные и радиационные дефекты, они определяли величину δn), поэтому интенсивности ФЛ $I_{1.38}$ и $I_{1.43}$ были относительно невелики ($I_{1.38}, I_{1.43} \ll L$) и линейно возрастали с увеличением концентраций 1.38 и 1.43 эВ излучающих центров ($I_{1.38} \sim N_{1.38}$, а $I_{1.43} \sim N_{1.43}$).

Концентрации 1.38 и 1.43 эВ излучающих центров находились из сравнения при $T = 4.2 \text{ К}$ индуцированных РТВ изменений определяемых ими интегральных интенсивностей полос ФЛ $I_{1.38}$ ($I_{1.38} \sim N_{1.38} \delta n$), $I_{1.43}$ ($I_{1.43} \sim N_{1.43} \delta n$) и интенсивности краевой полосы ФЛ $I_{1.485}$ ($I_{1.485} \sim \delta n$), т. е. из соотношений $N_{1.38} \sim \sim I_{1.38}/I_{1.485}$ и $N_{1.43} \sim \sim I_{1.43}/I_{1.485}$; при нахождении соотношений между величинами $N_{1.38}$ и $N_{1.43}$ предполагалось, что рекомбинационные характеристики 1.38 и 1.43 эВ излучающих центров мало различаются, т. е. $I_{1.38}/I_{1.43} \sim N_{1.38}/N_{1.43}$ [2, 3, 5].

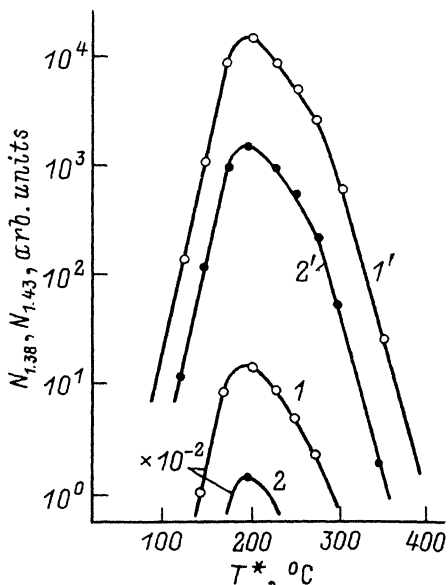
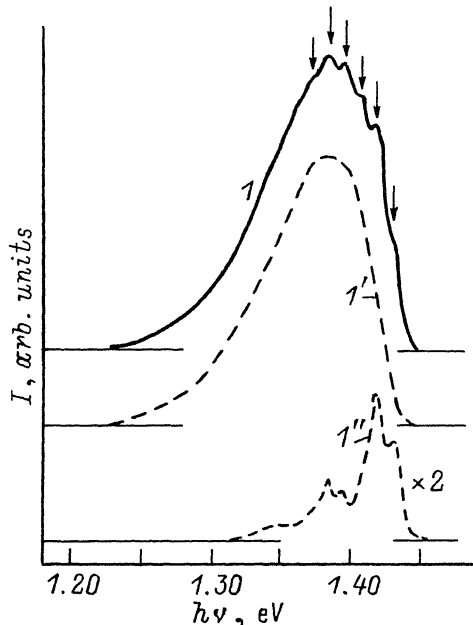


Рис. 1. Стимулированная РТВ ($\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $T^* = 200^\circ \text{C}$, $t = 1 \text{ ч}$) полоса люминесценции в кристаллах $p\text{-GaAs(Zn)}$ (1). Пунктирными линиями 1' и 1'' выделены широкая бесструктурная полоса люминесценции с $h\nu_m \approx 1.38 \text{ эВ}$ (1') и относительно узкая структурная полоса люминесценции с $h\nu_0 = 1.4300 \text{ эВ}$ (1''); для удобства 1' и 1'' смещены относительно 1. Измерения проведены при $T = 4.2 \text{ К}$.

Рис. 2. Изменение концентраций индуцированных РТВ 1.38 и 1.43 эВ излучающих центров $N_{1.38}$ (1, 1') и $N_{1.43}$ (2, 2') при изохронном ($t = 1 \text{ ч}$) отжиге облученных различными потоками нейтронов [$\Phi = 10^{15}$ (1, 2) и 10^{16} см^{-2} (1', 2')] кристаллов $p\text{-GaAs(Zn)}$.

2. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены наблюдаемые при $T = 4.2 \text{ К}$ спектры ФЛ облученных нейтронами, а затем отожженных кристаллов $p\text{-GaAs(Zn)}$. Как видно, отмеченное РТВ приводит к появлению в их спектре ФЛ при 4.2 К сложной по форме (состоящей из двух составляющих) широкой ($h\nu_m$ вблизи 1.38 эВ) с тонкой (связанной с эмиссией фононов) структурой (пик тонкой структуры при $h\nu_0 = 1.4300 \text{ эВ}$ соответствует бесфононной линии, а пики при иных $h\nu_n = 1.4190, 1.4080, 1.3940, 1.3830$ и 1.3720 эВ — ее TA - и LO -фононным повторением с энергиями фононов 0.011 и 0.036 эВ соответственно) полосы люминесценции [ее форма, как и форма краевой, обусловленной излучательной рекомбинацией электронов на атомах Zn_{Ga}^0 , полосы люминесценции с $h\nu_m^* \approx 1.485 \text{ эВ}$, не изменялась при вариации интенсивности облучения ($\Phi = 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и температуры отжига ($T^* \leq 400^\circ \text{C}$), а также интенсивности возбуждения ($L \leq 10^{20} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{с}$); наблюдался лишь относительно небольшой ($\pm 5 \text{ мэВ}$) синхронный сдвиг значений $h\nu_m$, $h\nu_0$, $h\nu_n$ и $h\nu_m^*$ при отмеченных вариациях величин Φ и T^* (значения $h\nu_m$, $h\nu_0$, $h\nu_n$ и $h\nu_m^*$ не изменялись при вариации величины L).

Как отмечалось выше, наблюдаемая стимулированная РТВ сложная по форме полоса люминесценции связана с наложением индуцированных спектров излучения, индуцированных процессами излучательной рекомбинации электронов в ДА парах $\text{V}_{\text{As}}^0 \text{Zn}_{\text{Ga}}^0$ (они обуславливают появление бесструктурной полосы люминес-

сценции с $h\nu_m \approx 1.38$ эВ), и экситонов в экситон-примесных комплексах $[V_{As}^+Zn_{Ga}^-, X]$ либо $[As_{Ga}^+Cu_{Ga}^-, X]$ (они обуславливают появление структурной полосы люминесценции с $h\nu_0 \approx 1.430$ эВ). Изменения концентраций указанных центров люминесценции $N_{1.38}$ и $N_{1.43}$ с температурой отжига при различных дозах облучения быстрыми нейтронами приведены на рис. 2. Как видно: а) увеличение дозы облучения приводит к линейному возрастанию концентраций центров люминесценции обоих типов, что свидетельствует о радиационно-стимулированной природе их появления (при используемых РТВ лишь небольшая часть атомов легирующих примесей связывалась в ДА пары, поэтому концентрация последних линейно возрастала с интенсивностью нелинейного облучения); б) генерация (вследствие присоединения к атомам легирующих примесей подвижных радиационных дефектов [2, 3]) и аннигиляция (вследствие термической диссоциации ДА пар на изолированные компоненты [2, 3, 5]) центров люминесценции обоих типов происходят при одних и тех же температурах по близким законам [при $T^* = 100 - 350$ °С выполняется соотношение $N_{1.38}(T^*)/N_{1.43}(T^*) = \text{const}(T^*)$].

Первое (закономерность $N_{1.38}, N_{1.43} \sim \Phi$) свидетельствует о том, что одна из составляющих рассматриваемых центров люминесценции представляет собой радиационный дефект. Второе (генерация 1.38 и 1.43 эВ излучающих центров в области высокой подвижности радиационно-стимулированных вакансий мышьяка V_{As} и весьма низкой — антиструктурных дефектов As_{Ga} [3]) свидетельствует об одинаковой природе ассоциированных центрами люминесценции обоих типов радиационных дефектов, а именно об ассоциации ими вакансий мышьяка V_{As} .

Наблюдаемые на опыте близкие температуры аннигиляции центров люминесценции обоих типов, т. е. близкие законы термического разрушения последних (созданные РТВ ДА пары характеризуются относительно низкой энергией связи между их компонентами, поэтому их термическая диссоциация происходит при относительно низких температурах прогрева [2, 3]), свидетельствуют об одинаковой природе атомных компонентов пар указанных центров, в частности о том, что оба рассматриваемых центра люминесценции включают в свой состав атомы цинка. Действительно, следует ожидать, что термические стабильности ДА пар $V_{As}Zn_{Ga}$ и $As_{Ga}Cu_{Ga}$ (они определяются кулоновским взаимодействием между компонентами ДА пар [5]) различаются, и поэтому их аннигиляция будет происходить при различных температурах и по разным законам (при используемых температурах прогрева ДА пары $V_{As}Zn_{Ga}$ находятся преимущественно в состоянии $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$, а ДА пары $As_{Ga}Cu_{Ga}$ в примерно одинаковых концентрациях — в состояниях $As_{Ga}^+Cu_{Ga}^-$ и $As_{Ga}^+Cu_{Ga}^+$). Однако на опыте, как отмечалось выше, наблюдаются близкие закономерности термической диссоциации 1.38 и 1.43 эВ излучающих центров — их разрушение происходит при одних и тех же температурах по близким законам (см. рис. 2).¹

Таким образом, из приведенных данных (из наблюдаемой на опыте корреляции изменений концентраций 1.38 и 1.43 эВ излучающих центров при вариации дозы облучения быстрыми нейтронами и температуры отжига облученных кристаллов) следует, что появление структурной (связанной с эмиссией фононов) полосы люминесценции с положением бесфононной линии $h\nu_0$ вблизи 1.430 эВ в подвергнутых РТВ кристаллах

¹ Вариация концентрации атомов меди N_{Cu} в широких пределах ($N_{Cu \text{ max}}/N_{Cu \text{ min}} \approx 10^3$) не привела к заметным изменениям концентрации 1.43 эВ (а также 1.38 эВ) излучающих центров. Отмеченное также свидетельствует о том, что атомы меди не являются компонентами рассматриваемых экситон-примесных комплексов.

p -GaAs(Zn) обусловлено генерацией эффективно связывающих экситоны ДА пар $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$ (очевидно, $N_{1.38}^0 = N_{1.43}$).²

Заключение. Проведенное в кристаллах p -GaAs(Zn) детальное сравнение закономерностей генерации и аннигиляции стимулированных РТВ центров люминесценции, обуславливающих появление широкой бесструктурной полосы излучения с положением максимума $h\nu_m$ вблизи 1.38 эВ и относительно узкой структурной (связанной с эмиссией фононов) полосы излучения с положением бесфононной линии $h\nu_0$ вблизи 1.430 эВ, показало, что наблюдается корреляция изменений концентрации указанных 1.38 и 1.43 эВ излучающих центров от дозы облучения быстрыми нейтронами и температуры их последующего отжига. Из анализа отмеченного следует, что указанные полосы люминесценции обусловлены индуцированными РТВ парами $V_{As}Zn_{Ga}$ — рекомбинация связанных в них электронов и дырок приводит к появлению бесструктурной полосы излучения с $h\nu_m \approx 1.38$ эВ, а аннигиляция связанных на них экситонов обуславливает появление структурной полосы излучения с $h\nu_0 \approx 1.430$ эВ. Приведенные данные о стимулированных нейтронным облучением центрах люминесценции в GaAs важны для понимания широко изучаемых в полупроводниках процессов генерации, миграции и аннигиляции радиационных дефектов, а также их взаимодействия с примесями (см., например, [6]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] G. W. Arnold, D. K. Brice. Phys. Rev., 178, 1399 (1969).
- [2] Е. В. Винник, К. Д. Глинчук, В. И. Гурошев, А. В. Прохорович. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, № 21, 88 (1991).
- [3] Е. В. Винник, К. Д. Глинчук, В. И. Гурошев, А. В. Прохорович. ФТП, 25, 82 (1991).
- [4] P. O. Holtz, Q. X. Zhao, B. Monemar. Phys. Rev. B, 36, 5051 (1987).
- [5] Е. В. Винник, К. Д. Глинчук, В. И. Гурошев, А. В. Прохорович. ФТП, 24, 1363 (1990).
- [6] В. В. Емцев, Т. В. Машовец. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках, 246. М. (1981).

Редактор В. В. Чалдышев

² Отмеченный выше синхронный сдвиг значений $h\nu_m$, $h\nu_0$, $h\nu_n$ и $h\nu_m^*$ при вариации величин Φ и T^* также свидетельствует о том, что ДА пары $V_{As}^+Zn_{Ga}^-$ являются компонентами рассматриваемых экситон-примесных комплексов.