

- [1] Harris R. D., Newton J. L., Watkins G. D. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 2. P. 1094—1104.
 [2] Watkins G. D., Troxel Phys. Rev. B. 1980. V. 44. N 9. P. 593—596.
 [3] Гончарова А. Г., Зуев В. В. ФТП. 1990. Т. 24. В. 4. P. 660—663.
 [4] Makarenko L. F., Murin L. I. Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 145. N 1. P. 241—253.
 [5] Вергопрахов В. П., Сальман Е. Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск, 1979. 331 с.
 [6] Смит Р. Полупроводники. М., 1962. 468 с.

Московский
инженерно-физический институт

Получено 4.12.1990
Принято к печати 21.03.1991

ФТП, том 25, вып 7, 1991

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.57}\text{As}$ В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГЕТЕРОГРАНИЦЫ InP—InGaAs

Зимогорова Н. С., Карлина Л. Б., Никитин Л. П.

Свойства марганца как легирующей примеси соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и их твердых растворов являются предметом рассмотрения целого ряда работ [1^{–5}]. При изучении данной темы существенным оказывается решение как научной стороны вопроса об электронной структуре примесного центра марганца, так и практической — рассмотрение поведения марганца в материале матрицы, обусловленное спецификой его физико-химических свойств.

Так, марганец вследствие низкого давления паров и малого коэффициента диффузии в твердой фазе является перспективной акцепторной примесью при изготовлении приборных гетероструктур (ГС) с тонкими слоями [6, 7]. С другой стороны, в силу присущего марганцу свойства к комплексообразованию на гетерогранице (ГГ) могут создаваться комплексы сложной природы, включающие ионы Mn, дефекты приграничной области, ионы примеси материала подложки, что и наблюдалось в [2].

Механизмы взаимодействия ионов матрицы с примесями эпитаксиального слоя (ЭС) или дефектами вблизи эпитаксиальной границы или ГГ представляют интерес и обсуждаются до настоящего времени [8, 9].

Данная работа посвящена исследованию фотолюминесценции (ФЛ) слоев твердого раствора $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ (Mn), выращенных па буферных, содержащих рений, слоях InP с целью выяснения возможности использования рения для подавления процессов дефектообразования в области ГГ, стимулируемых присутствием марганца.

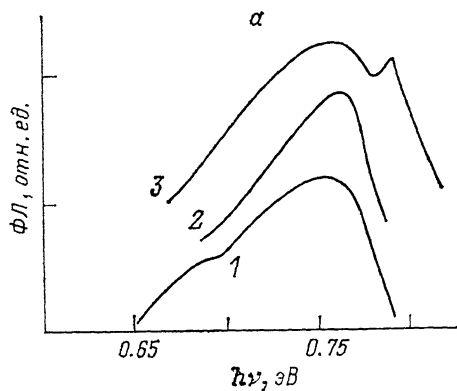
Экспериментальные результаты

Изучаемые твердые растворы InGaAs(Mn) выращивались методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) при $T=620\text{—}615\text{ }^\circ\text{C}$ как узкозонная p -область гетероструктур типа $n\text{-InP—}p\text{-InGaAs (Mn)}$ на подложках ориентациями (100), (111) А, В. Нарастивание твердых растворов обычно производилось на нелегированный или легированный рением буферный слой. Все слои InGaAs (Mn) имели дырочный тип проводимости, концентрация свободных дырок в слоях изменялась от $p \approx 10^{17}$ до $\approx 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$, изменение подвижности составляло $\mu = 140\text{—}90\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 300 К. В процессе исследований было установлено, что при одинаковом количестве Mn, вводимого в жидкую фазу, эффективный коэффициент

распределение этой примеси зависит от кристаллографической ориентации слоя и составляет 0.55, 0.1, 0.03 для (111)А, (100), (111)В соответственно.

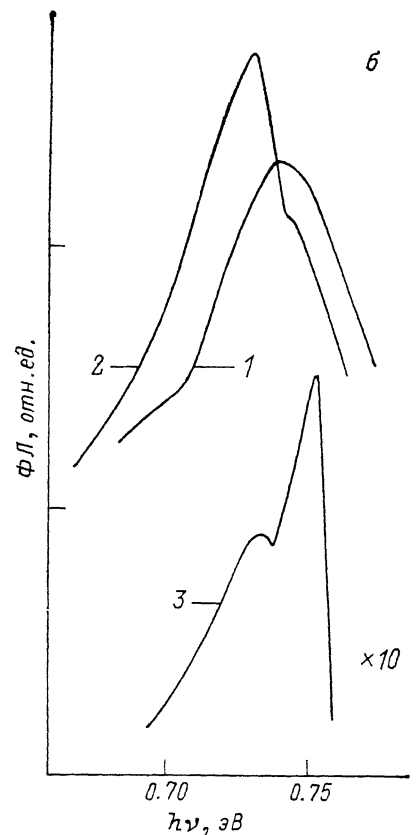
ФЛ твердого раствора InGaAs исследовалась в спектральном диапазоне 0.6÷0.85 эВ при $T=77, 20, 4.2$ К по стандартной методике «на отражение» [10], использовался слабый уровень возбуждения на $\lambda=1.15$ мкм (ЛГ-126), сигнал регистрировался охлаждаемыми фотосопротивлением PbS или германиевым фотодиодом. Система обеспечивала разрешение не хуже 1.0 мэВ.

1. В низкотемпературных спектрах ФЛ ЭС InGaAs (100) ориентации умеренно легированных марганцем $p < 10^{18}$ см⁻³, выращенных на нелегированных буферных слоях или InP-подложках, доминирует асимметричная широкая



Эволюция спектров ФЛ ЭС In_{0.53}Ga_{0.47}As (Mn) при изменении состояния гетерограницы.

а) ЭС (100) ориентации, T, K : 1 и 2 — 4.2; 3 — 77. $p \cdot 10^{-17}$ см⁻³: 1 — 2; 2 и 3 — 0.8+1. Подложка — InP нелегированный. Буферный слой: 1 — нелегированный; 2 и 3 — InP (Re). б) ЭС (111) А ориентации, $T=4.2$ К. $p \cdot 10^{-18}$ см⁻³: 1 и 2 — 2+3; 3 — 0.8. Подложка: 1 — InP нелегированный, 2 и 3 — InP (Sn). Буферный слой: 1 и 2 — нелегированные, 3 — InP (Re). Примесная полоса марганца формируется как (D-A)-, так и (e-A)-переходами.



примесная полоса, положение максимума которой наблюдается при 760—765 мэВ, на длинноволновом склоне этой полосы просматривается «плечо» при $h\nu=0.68$ эВ (рис., а, спектр 1).

Подчеркнем, что если в низкотемпературном спектре ФЛ чистого нелегированного материала значительный вклад давала краевая полоса излучения [10], то в спектрах слоев InGaAs(Mn) основной является примесная. Разница энергии пика краевой полосы люминесценции ($h\nu=810$ мэВ) при 4.2 К в нелегированном материале и наблюдаемого примесного максимума определяет энергию ионизации акцепторного уровня марганца в твердом растворе данного состава $E_a=45-50$ мэВ, что согласуется с данными работ [1, 2] для ориентации (100).

При 77 К в спектрах ФЛ слабо легированных слоев $p \leq 10^{17}$ см⁻³ помимо примесной наблюдается также краевая полоса $h\nu=796$ мэВ, наибольшая интенсивность которой соответствует твердым растворам, выращенным на буферных слоях InP, легированных рением (рис., а, спектр 3).

Для сильно легированных марганцем ЭС $p \geq 10^{18}$ см⁻³ спектры ФЛ даже при 77 К состоят лишь из примесной полосы излучения. Максимум этой полосы оказывается смещенным в область низких энергий на ~10 мэВ относительно энергии $h\nu$, наблюдавшейся для умеренно легированных слоев. Это сме-

дение, по-видимому, является следствием уширения примесного уровня и увеличения его флуктуаций в условиях сильного легирования.

2. Спектры ФЛ слоев InGaAs(Mn) (111)A изучались при $T=77, 4.2, 20$ К.

При 77 К спектры ФЛ этих слоев включают в себя широкую, затянутую в область малых энергий полосу примесного излучения с $h\nu_{\max}=750-745$ мэВ и максимум краевого излучения $h\nu_{\text{кр}}=785-790$ мэВ.¹ Это значение $h\nu_{\text{кр}}$ является следствием сужения зоны E_g при концентрации дырок $p \geq 10^{18}$ см⁻³, создающейся за счет значения коэффициента распределения, максимального для слоев (111)A. Сравнимые ЭС обеих ориентаций выращены при условии введения равных количеств Mn в жидкую фазу.

С понижением температуры происходит перераспределение интенсивности излучения по спектру в пользу увеличения интенсивности примесной полосы. При 4.2 К в спектре остаются лишь примесная полоса и ее длинноволновые плечи при $h\nu=0.73$ и 0.68 эВ (рис., б). По положению максимума примесной полосы с $h\nu_{\max}=(750 \pm 5)$ мэВ с учетом сужения зоны ΔE_g может быть оценено значение энергии ионизации акцепторного уровня марганца $E_a=40-45$ мэВ в слоях (111)A, которое оказывается меньше, чем значение E_a для слоев (100).

3. Улучшение ФЛ свойств легированных марганцем твердых растворов InGaAs ориентаций (100) и (111)A достигалось путем их выращивания на буферных слоях InP, содержащих рений. Присутствие рения в буферном слое приводит не только к увеличению в ~ 10 раз интенсивности обеих полос в спектре при 77 К, но, кроме того, создает изменения в форме и структуре примесной полосы: полуширина ее уменьшается, крутизна обоих спадов возрастает.² Наиболее отчетливо влияние рения, содержащегося в буферном слое, на структуру примесной полосы ФЛ проявляется при низких температурах, когда интенсивность длинноволновых плеч оказывается сниженной или подавленной (рис., а, спектры 1 и 2; рис., б, спектры 2 и 3).

Обсуждение результатов

По-видимому, наблюдаемая в эксперименте широкая полоса излучения, приписываемая рекомбинации через уровень марганца, формируется не только в результате электронных переходов на акцепторный уровень Mn. В состав данной полосы, точнее в ее длинноволновую часть, могут давать вклад излучательные переходы на уровни иной, чем Mn, природы, инициируемые взаимодействием ионов Mn с примесями подложки и дефектами, концентрирующимися в приграничной области. Это предположение подтверждается как выводами работы [2], утверждающей, что плечо на $h\nu=0.68$ эВ в спектре ФЛ связано с комплексным дефектом на ГГ, так и результатами работы [8], в которой установлена связь максимума на $h\nu=0.73$ эВ в спектре ФЛ с образованием на ГГ комплекса, инициируемого присутствием примеси Sn в приграничной области.

Оказалось возможным осуществить частичное или практически полное подавление отмеченного выше неконтролируемого длинноволнового излучения в спектре примесной полосы марганца при условии введения малых концентраций рения в буферные слои исследуемых структур. Ранее [10] нами было установлено, что малое содержание рения в InGaAs не только снижает концентрацию фоновых доноров и акцепторов, но также меняет природу последних.

Рассмотрим возможный характер влияния рения на ослабление процессов комплексообразования, стимулируемых марганцем в плоскости ГГ. Учтем при этом, что интенсивность указанных процессов на ГГ данных ГС определяется как химической активностью ионов Mn (т. е. малой энергией связи при образовании этих центров), так и степенью дефектности приграничного слоя [12, 13], которая в случае InP-подложки может увеличиваться под влиянием Mn. Так, марганец, адсорбированный на поверхности InP, интенсивно реагирует с фос-

¹ Положение этого пика $h\nu_{\text{кр}}=796$ мэВ при 4.2 К по [2]; $E_g=14$ мэВ.

² Так, при $T=4.2$ К полуширина полосы уменьшалась, а крутизна коротковолнового спада возрастала в 2 раза: с 80 до 45 и с 15-12 до 8-5 мэВ. Размытие данной полосы ФЛ под влиянием неупорядоченности материала близко к оценкам в [11] для случая $N=10$ (N — отношение объемов V (эффективного окружающего примесь) к V элементарной ячейки).

фором, образуя фосфид марганца [12]. Валентные связи In, освободившиеся в области ГГ, со стороны подложки, по-видимому, становятся источником активных дефектов, влияние которых проявляется в спектрах ФЛ соответствующих ГС на $h\nu=0.68$ эВ.

При введении рения в буферный слой ГС создаются условия для насыщения «висячих связей» In за счет взаимодействия их с рением в буферном слое вблизи плоскости ГГ, что способствует преобразованию активных электрических дефектов в неактивные. Следствием этих изменений, в частности, является улучшение спектров ФЛ соответствующих ГС.

Возможен также другой характер влияния рения, с помощью которого «залеживаются» дефекты на ГГ. Известно [8], что вблизи этой границы имеются вакансии галлия и мышьяка V_{Ga} , V_{As} . По-видимому, рений, будучи понизован до трех- или пятизарядного состояния (в силу электронной структуры $5d^5 6s^2$, когда $n > 3$), может встраиваться в вакансии соответствующих подрешеток, снижая таким образом концентрацию структурных и антиструктурных дефектов.

Вывод об уменьшении «фона» точечных дефектов и о повышении структурного совершенства материала при его легировании рением был сделан нами ранее на основании данных о снижении во много раз уровня остаточного фона (N_A , N_D) и данных о появлении экситонных полос излучения в спектре ФЛ слоев, легированных рением [10, 14]. Уменьшение количества точечных дефектов на начальном этапе роста приводит к улучшению свойств гетероэпитаксиального слоя в целом, что в свою очередь проявляется в возрастании интегральной интенсивности излучения материала, появлении краевого излучения наряду с примесным, а также в изменении структуры примесной полосы, связанной с марганцем. Таким образом, в полосе ФЛ, образованной суперпозицией различных излучательных переходов в условиях уменьшения фона дефектов и их комплексов, более резко будет выделяться излучательный переход, собственно связанный с электронными переходами на уровень марганца (рис. 1, б, спектр 3).

Модель излучающего акцепторного центра марганца, замещающего АЦ в рассматриваемом классе соединений, принятая в настоящее время, установлена в результате цикла исследований [2, 4, 5] и рассматривает Mn как простой акцепторный центр Mn^{2+} . Согласно этой модели, Mn_{Ga} представляют как комплекс $(3d^5 + p)$ атомного остова и слаболокализованной на нем дырки, испытывающей обменные взаимодействия с d -электронами.

Таким образом, в данной работе показано, что рений, присутствующий в области ГГ, препятствует образованию комплексов, инициируемых здесь обычно марганцем. Причиной этого может являться иная, чем у марганца, химическая активность рения, который характеризуется, по-видимому, меньшей, чем марганец, энергией связи при образовании данных комплексов и, следовательно, большей скоростью протекания соответствующих взаимодействий. В результате этих процессов состояние различных дефектов и комплексов преобразуется в электрически неактивное и безызлучательное.³ С этим предположением согласуется обнаруженное нами ранее свойство рения [10] уменьшать концентрацию неконтролируемого донорного и акцепторного фонов в InGaAs и повышать вместе с тем ряд параметров материала.

В заключение авторы выражают благодарность В. М. Андрееву, А. А. Гуткину и И. Н. Ясевич за ряд полезных обсуждений.

Список литературы

- [1] Chand N., Houston P. Q., Robson P. N. // Electron. Lett. 1981. V. 17. N 20. P. 726—727.
- [2] Yu P. W., Kuphal E. // Sol. St. Commun. 1984. V. 49. N 9. P. 907—909.
- [3] Зотова Н. В., Карандашев С. А., Матвеев Б. А., Талаалаян Г. Н., Стусь Н. М., Билинец Ю. Ю. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 1079—1084.
- [4] Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Редиков М. А. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 10. С. 1847—1853.

³ Возможно, влияние этих взаимодействий испытывает также Mn, в результате чего уменьшается его концентрация в твердой фазе и соответственно пик ФЛ смещается в коротковолновую сторону на несколько мЭВ.

- [5] Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под ред. В. И. Фистулы. М., 1987. 231 с.
- [6] Takeda Y., Kondo M., Okano N. A., Sasaki A. // Sol. St. Electron. 1986. V. 29. N 2. P. 241—246.
- [7] Андреев В. М., Гучмазов А. Б., Карлина Л. Б., Калининский В. С., Румянцев В. Д. // Тез. докл. I Всес. конф. «Физические основы твердотельной электроники». Л., 1989. Т. А. С. 48—49.
- [8] Андреев В. М., Зимогорова Н. С., Карлина Л. Б. // Полупроводники и гетеропереходы. Таллинн, 1987. С. 14—17.
- [9] Брук А. С., Говорков А. В., Мильвидский М. Г., Попова Е. В., Шленский А. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 40. С. 1792—1795.
- [10] Андреев В. М., Зимогорова Н. С., Карлина Л. Б., Никитин Л. П., Устинов В. М., Васильев А. М. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 4. С. 612—615.
- [11] Октябрьский С. Р., Беспалов В. А., Журкин Б. Г. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 777—784.
- [12] Williams R. N., McLean A. B., Evans D. A., Herrenden-Harker W. G. // J. Vac. Sci. Techn. 1986. V. 4. N 4. P. 966—973.
- [13] Kroemer H. // Surf. Sci. 1983. V. 132. N 1-3. P. 543—576.
- [14] Андреев В. М., Васильев А. М., Зимогорова Н. С., Лантратов В. М., Мырзин В. И. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 7. С. 1194—1199.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 18.12.1990

Принято к печати 21.03.1991

ФТП, том 25, вып. 7, 1991

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛОСЫ 0.81 эВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

Крусток Ю. И., Пийбе Т. Э., Лью А. Э.

Теллурид кадмия является одним из наиболее перспективных полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$. Однако его применение непосредственно предполагает определенных знаний о глубоких уровнях рекомбинации. Как известно, исследование температурных зависимостей фотолюминесценции (ФЛ) является одним из наиболее часто применяемых методов для получения информации о глубоких центрах излучательной рекомбинации в соединениях $A^{II}B^{VI}$. В настоящей работе мы применяли данный метод для исследования ФЛ $CdTe : Cu : Cl$ в области 0.8 эВ.

В [1] нами было показано, что ФЛ $CdTe$ в области 0.8 эВ при 77 К состоит из двух перекрывающихся подполос с положениями максимумов при 0.81 и 0.72 эВ соответственно. В этой же работе было отмечено, что отжиг при относительно высоких давлениях паров кадмия способствует наблюдению в спектрах ФЛ только 0.81 эВ подполосы, что позволяет исключить возмущающее действие 0.72 эВ подполосы. Мы использовали порошок $CdTe : Cu : Cl$ с концентрациями примесей меди и хлора 10^{17} и 10^{18} $см^{-3}$ соответственно с последующим отжигом при 800 °С и $p_{Cd}=5011$ Па. Детальное описание методик приготовления порошков и измерения ФЛ можно найти в [1].

На рис. 1 приведены нормированные спектры ФЛ в области 0.8 эВ при двух различных температурах. Как видно из рис. 1, при низких температурах в спектрах ФЛ действительно доминирует 0.81 эВ подполоса и только при температурах значительного тушения в спектрах проявляется и 0.72 эВ подполоса. По зависимости интенсивности ФЛ от температуры была определена энергия активации температурного тушения 0.81 эВ подполосы $E_T=0.44 \pm 0.02$ эВ.

На рис. 2 приведены температурные зависимости полуширины \bar{W} и положения максимума E 0.81 эВ подполосы. Видно, что при низких температурах положение максимума данной подполосы остается постоянным и, только начиная с температуры 200 К, оно смещается в сторону меньших энергий. При этом $dE/dT \approx d\bar{W}/dT = -4.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К [2]. Следовательно, зонные состояния начи-