

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ

Георгицэ Е. И., Гуцуляк Л. М., Иванов-Омский В. И.,
Смирнов В. А., Юлдашев Ш. У.

Исследованы фотолюминесцентные свойства антимоонида галлия, легированного марганцем в магнитных полях до 6 Т, в широком интервале концентраций марганца (0.005÷1 ат%) при температурах 2 и 4.2 К.

На основе анализа температурной зависимости коэффициента Холла и наблюдаемых полос ФЛ показано, что марганец в антимоониде галлия является акцептором с глубиной залегания 18 мэВ и заменяет, скорее всего, вакансии галлия в основной матрице.

Проведена идентификация наблюдаемых излучательных полос. Обнаружен вклад в излучательную рекомбинацию электронов основного (G_6) и побочного (L) минимумов зоны проводимости.

Введение. Один из отличительных признаков антимоонида галлия в ряду других соединений $A^{III}B^V$ — большая концентрация акцепторов, природа которых недостаточно изучена. Можно ожидать, что изучение поведения примесей переходных элементов в антимоониде галлия в качестве своеобразных магнитных атомов с большим собственным моментом может способствовать прояснению ситуации.

В настоящей работе магнитооптическим методом исследуется природа примесных состояний, вводимых в антимоонид галлия при легировании его марганцем. Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) в широком интервале температур, магнитных полей и концентраций марганца.

1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследуемые кристаллы антимоонида галлия были выращены модифицированным методом зонной плавки в режиме зонного выравнивания с перемешиванием расплава за счет механических вибраций на частоте 12 Гц. Легирование марганцем, а также марганцем и теллуром проводилось в процессе зонной плавки. Марганец особой чистоты вводили в шихту в концентрации 0.005÷1 ат%. Характеристики изучавшихся образцов представлены в таблице. Исследованные образцы обладали p -типом проводимости.

Образец	300 К			77 К	
	Mn, ат%	$N_A - N_D$, см ⁻³	μ , см ² /В · с	$N_A - N_D$, см ⁻³	μ , см ² /В · с
1	0	$1.4 \cdot 10^{17}$	597	$2.90 \cdot 10^{18}$	1970
2	0.005	$1.9 \cdot 10^{17}$	549	$3.5 \cdot 10^{16}$	1600
3	0.01	$2.9 \cdot 10^{17}$	448	$6.1 \cdot 10^{16}$	1530
4	0.1	$3.2 \cdot 10^{17}$	516	$1.0 \cdot 10^{17}$	930
5	1	$3.3 \cdot 10^{18}$	216	$3.6 \cdot 10^{18}$	187
6	0.01; 0.1 Te	$3.6 \cdot 10^{17}$	250	$1.3 \cdot 10^{17}$	600

ФЛ исследовалась по стандартной методике, описанной в работе [1]. Перед измерениями образцы подвергались механической полировке с последующим травлением в полирующем травителе состава (1HF , 9HNO_3). Возбуждение неравновесных носителей осуществлялось с помощью твердотельного лазера Nd : YAG, мощность которого при работе в непрерывном одномодовом режиме составляла ~ 0.5 Вт. Излучение от образца с помощью оптической системы вводилось в монохроматор МДР-2, на выходе которого регистрировалось с помощью фотоприемника на основе охлаждаемого сульфида свинца.

Разрешение оптической системы было не хуже 0.2 мэВ. Магнитное поле создавалось с помощью сверхпроводящего соленоида. В наших экспериментах наблюдение фотолюминесценции в магнитном поле проводилось в геометрии Фарадея на отражение.

На рис. 1 представлены спектры ФЛ нелегированного антимида галлия и легированного марганцем с различной концентрацией. Видно, что в спектре фотолюминесценции нелегированного антимида галлия выделяются три энергетические полосы, совпадающие с известными в литературе полосами, соответствующими природным акцепторам A (777 мэВ) и двум связанным экситонам — BE_3 (800 мэВ) и BE_4 (796 мэВ). Принято считать, что акцепторами в данном случае являются природные дефекты, скорее всего, вакансии сурьмы [2] с энергией $E_A \sim 34$ мэВ. Излучательная полоса BE_4 приписывается связанному на нейтральном акцепторе экситону. С коротковолновой стороны BE_4 видно слабое излучение (рис. 1, кривая 1) с максимумом ~ 800 мэВ. В работе [3] эта полоса обозначена BE_3 и приписывается также связанному экситону (A^0x), в то время как в работе [4] полоса ~ 800 мэВ связывается с переходом зона проводимости—акцептор (eA^0).

Как следует из данных, приведенных на рис. 1 (кривые 2—5), при легировании антимида галлия марганцем спектр ФЛ претерпевает значительные изменения. Прежде всего число излучательных полос в спектре уменьшается с трех до двух — A и B . Далее, с увеличением концентрации вводимого марганца наблюдается уменьшение интенсивности полосы A (777 мэВ), появляется новая полоса излучения B (793 мэВ), которая растет по интенсивности. Уменьшение интенсивности полосы A связано, по-видимому, с уменьшением количества собственных дефектов, например, в результате их залечивания атомами марганца. В то же время рост интенсивности полосы B с увеличением содержания марганца свидетельствует о введении новых акцепторных центров с различной энергией ионизации, скорее всего, связанных с атомами марганца. В образце с концентрацией 1% Mn полоса A практически исчезает. С изменением содержания марганца максимум полосы B не смещается, а ее полуширина растет. В пользу предположения о появлении с легированным антимида галлия акцепторного уровня, связанного с марганцем, свидетельствуют и электрофизические измерения, представленные на рис. 2. На этом рисунке

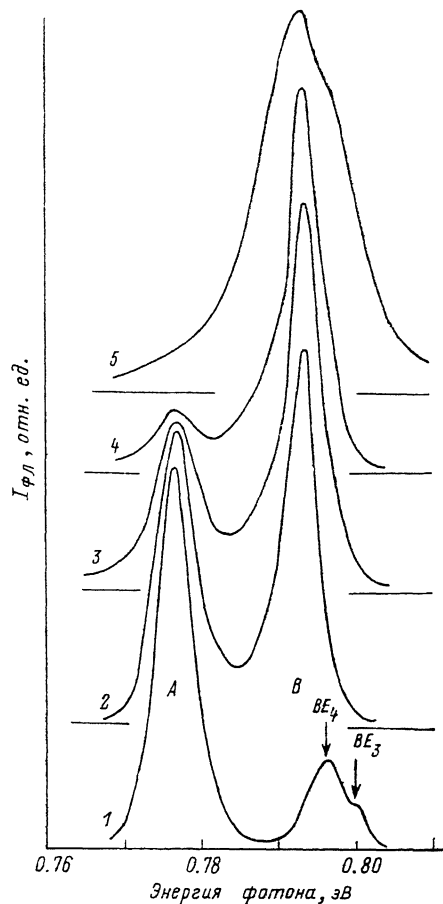


Рис. 1. Спектры ФЛ антимида галлия при $T=2$ К.

1 — нелегированный GaSb, 2 — GaSb: 0.005% Mn, 3 — GaSb: 0.01% Mn, 4 — GaSb: 0.1% Mn, 5 — GaSb: 1% Mn.

приведены температурные зависимости коэффициента Холла для различных концентраций введенного марганца. Видно, что с увеличением содержания марганца уменьшается коэффициент Холла, что говорит об увеличении концентрации дырок в исследуемых образцах. Данные о концентрации свободных дырок в исследованных образцах приведены в таблице. Наклон температурной зависимости концентрации дырок для энергии активации этого уровня в наиболее чистом образце дает значение (16 ± 1) мэВ. Эти данные находятся в неплохом согласии с величиной энергии ионизации акцептора $E_A \sim 18$ мэВ, определенной по положению полосы B относительно края зоны в спектре ФЛ.

На рис. 3 показано температурное гашение ФЛ полосы B для образца, содержащего 0.005 ат% Mn. Наклон температурной зависимости интенсивности ФЛ дает такое же значение для глубины залегания этого уровня, что служит

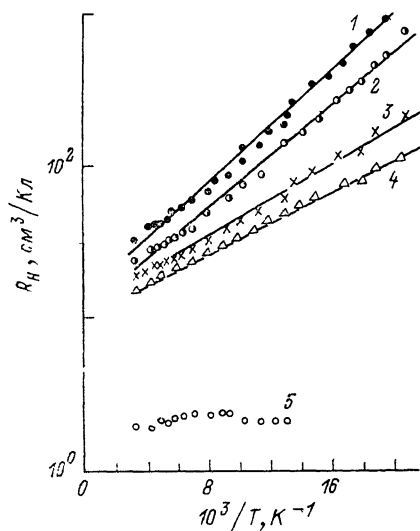


Рис. 2. Зависимость коэффициента Холла от температуры.

1 — GaSb: 0.005 % Mn, 2 — GaSb: 0.01 % Mn, 3 — GaSb: 0.1 % Mn, 4 — GaSb: 0.01 % Mn: 0.1 %, Te, 5 — GaSb: 1 % Mn.

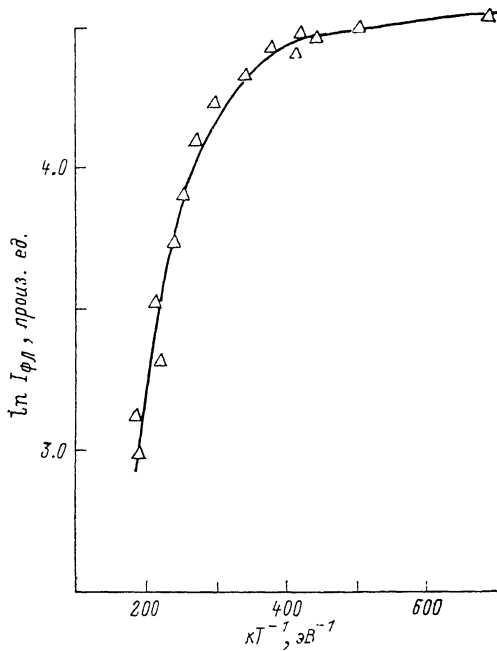


Рис. 3. Зависимость интенсивности ФЛ от температуры для образца GaSb: 0.005 % Mn.

подтверждением связи полосы B с рекомбинацией через канал зона проводимости—акцептор.

Смещение полос излучения A и B с температурой для двух образцов с различной концентрацией марганца показано на рис. 4. Видно, что в интервале температур 2–50 К происходит смещение максимума полосы B в коротковолновую область спектра: при $T \sim 40$ К оно достигает ~ 6 мэВ. Качественно аналогичная картина наблюдалась для полосы 800 мэВ в нелегированном антимида галлия [4], однако смещение в этом случае не превышало ~ 1 мэВ при температуре 25 К. Температурное смещение полосы излучения B , связываемой нами с переходами зона проводимости—марганцевый центр, может быть оценено по формуле (1), взятой из работы [5],

$$\hbar\omega_{\max} = \varepsilon_g(T) - \varepsilon_A + \frac{k_B T}{2}, \quad (1)$$

где $\hbar\omega_{\max}$ — энергия, соответствующая максимуму полосы излучения B , $\varepsilon_g(T)$ — зависимость ширины запрещенной зоны от температуры, ε_A — энергия ионизации акцептора, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Функция $\varepsilon_g(T)$ определена в работе [4] и представлена на рис. 4. На этом же рисунке приведена зависимость положения максимума полосы фотолюминесценции B

от температуры, рассчитанная по формуле (1) [5]. Видно, что наблюдаемое смещение полосы B значительно превосходит рассчитанное, следовательно, экспериментальные результаты не могут быть объяснены в рамках модели Иггса [5]. Можно полагать, что причиной столь значительного температурного сдвига служит переход от коррелированного распределения носителей заряда по состояниям в хвостах зоны к хаотическому [6, 7]. Сравнение температурного сдвига полосы природного акцептора A с температурной зависимостью полосы B , относящейся к марганцу, позволяет думать, что в последнем случае дополнительно возникает магнитополяронный вклад [8]. При температурах выше ~ 60 К обе полосы ФЛ смещаются в длинноволновую область спектра приблизительно с одинаковой скоростью, совпадающей с температурным ходом ширины запрещенной зоны.

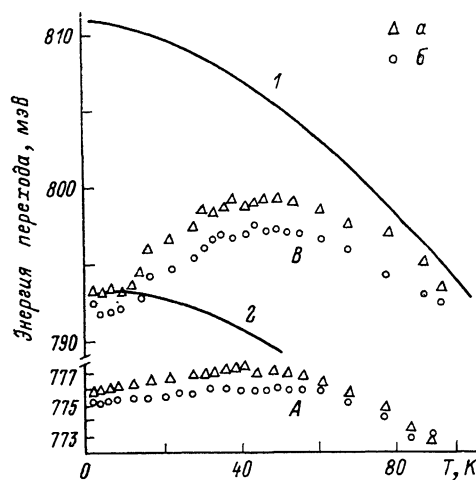


Рис. 4. Температурное смещение максимумов полос A (a — GaSb : 0.005 % Mn, b — GaSb : 0.01 % Mn) и B (a — GaSb : 0.005 % Mn, b — GaSb : 0.01 % Mn).

Сплошные линии: 1 — расчет зависимости $\epsilon_g(T)$ по формулам работы [4], 2 — расчет по формуле (1) работы [8].

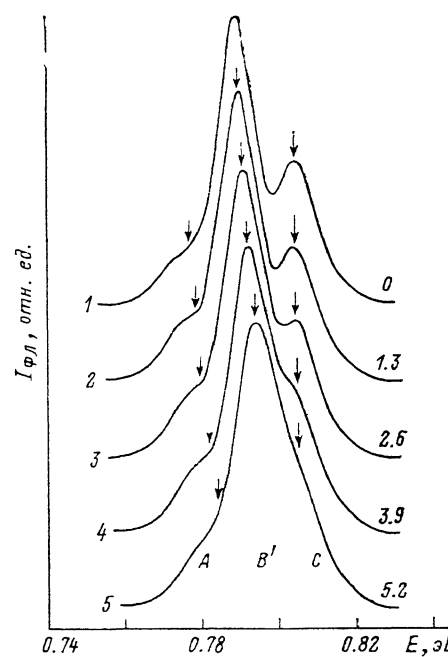


Рис. 5. Спектры ФЛ GaSb : 0.01 % Mn : 0.1 % Te при 2 К в отсутствие магнитного поля (1) и в магнитном поле (2—5).

Цифры у кривых справа — значения магнитного поля (в Т).

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции для образца антимонид галлия, легированного марганцем и теллуром. В расплав введены 0.01 % Mn и 0.1 % Te.

Эти образцы GaSb : Mn : Te, так же как и GaSb : Mn, обладали p -типом проводимости. Из представленных на этом рисунке результатов видно, что при отсутствии магнитного поля в спектре ФЛ (кривая 1) четко выделяются три полосы при энергиях соответственно 777 (полоса A), 790 (полоса B') и 804 мэВ (полоса C). В отличие от данных, приведенных для образца GaSb, содержащего только марганец (рис. 1, кривая 3), в GaSb : Mn : Te в спектре ФЛ интенсивность полосы A намного меньше: она практически скрывается в крыле полосы B' . По интенсивности полоса B' преобладает и отличается от полосы B в GaSb : Mn по энергии и полуширине (~ 12.8 мэВ). Полуширина полосы ФЛ B' для образца GaSb : Mn : Te больше ширины полосы B соответствующего образца GaSb : Mn. Полоса C не наблюдается в спектре ФЛ антимонид галлия, легированного марганцем в отсутствие теллура.

Совокупность экспериментальных результатов для GaSb : Mn : Te, описанных выше, позволяет высказать предположение о природе наблюдаемых в спектрах ФЛ особенностей. Известно [9, 10], что теллур в антимониде галлия ведет себя как донор и при введении его более 10^{17} см $^{-3}$ переводит исходный

антимонид галлия из *p*-типа в *n*-тип. Известно также, что энергия ионизации теллура составляет 3.6 мэВ [11].

Как предполагалось выше, марганец в GaSb является акцептором с энергией ионизации 18 мэВ. Очевидно, что при одновременном введении в антимонид галлия атомов теллура и марганца образуется сильно компенсированный материал, тип проводимости которого зависит от соотношения примесей. В нашем случае введены совместно в GaSb 0.01 % Mn и 0.1 % Te. Несмотря на большую концентрацию вводимого теллура по сравнению с концентрацией марганца, образец GaSb сохраняет *p*-тип проводимости, что связано, по-видимому, с тем, что не все атомы теллура находятся в электрически активном состоянии: часть атомов теллура увеличивает концентрацию компенсирующих доноров, а часть участвует в образовании комплексов $V_{Ga}-Te$. Этот вывод согласуется с результатами работы [12]. Проанализируем природу наблюдаемых излучательных полос в спектре ФЛ GaSb : Mn : Te в отсутствие магнитного

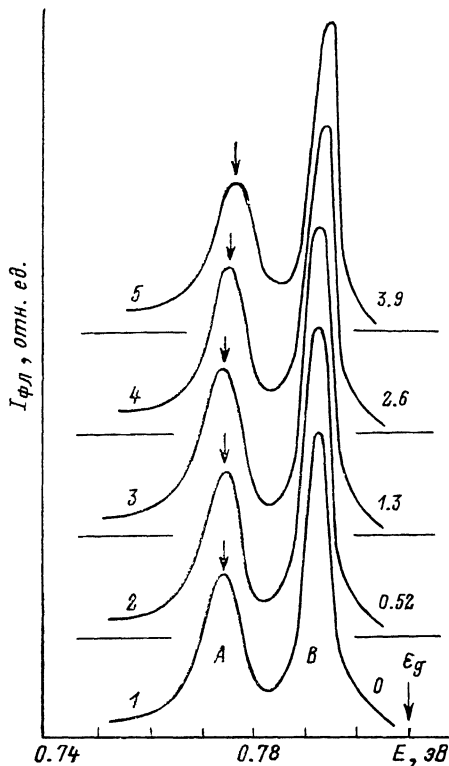


Рис. 6. Спектры ФЛ GaSb : 0.01 % Mn при 2 К в отсутствие магнитного поля (1) и в магнитном поле (2—5).

Цифры у кривых справа — значения магнитного поля (в Т). Стрелкой ϵ_g показано значение ширины запрещенной зоны при данной температуре в отсутствие магнитного поля.

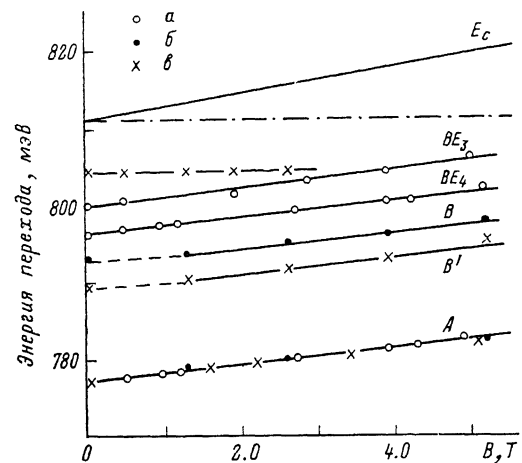


Рис. 7. Диаграмма смещения наблюдаемых излучательных полос в магнитном поле при 2 К.

a — нелегированный GaSb, *b* — GaSb : 0.01 % Mn, ϵ — GaSb : 0.01 % Mn : 0.1 % Te. Сплошная линия E_c — смещение нижнего уровня Ландау зоны проводимости в магнитном поле, расчет по данным работы [14].

поля при 2 К. Экспериментальные результаты показывают, что полоса B' в GaSb : Mn : Te отстоит от полосы B в GaSb : Mn на величину ~ 3 мэВ. Это может указывать на то, что полоса B' связана с донорно-акцепторной рекомбинацией, причем в качестве донора выступает теллур.

Известно, что энергия кванта, излучаемого при рекомбинации донорно-акцепторной пары, содержит в себе вклад кулоновского взаимодействия заряженных партнеров пары в соответствии с уравнением

$$\hbar\omega_{\text{наб}} = \epsilon_g - (\epsilon_A + \epsilon_D) + \frac{e^2}{\epsilon_0 r}, \quad (2)$$

где ϵ_A, ϵ_D — энергии активации акцептора и донора соответственно, e — заряд электрона, r — расстояние между донором и акцептором, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость. Вместе с тем при выполнении условия $r \leq 2a_0$ [13] (a_0 — борковский радиус мелкого донора), что имеет место при концентрациях акцеп-

торов в случае GaSb на уровне 10^{17} см $^{-3}$, связанного состояния электрона не образуется, поэтому в спектре ФЛ не соблюдается линейчатой структуры, обусловленной рекомбинацией между близкими парами, и в (2) кулоновским взаимодействием можно пренебречь. Следовательно, в рассматриваемом случае энергетическое положение донорно-акцепторной полосы определяется

$$\hbar\omega_{\max} \simeq \varepsilon_g - (\varepsilon_A + \varepsilon_D). \quad (3)$$

В спектре ФЛ GaSb : Mn : Te наблюдается полоса C , которая отсутствует в спектре антимонида галлия без теллура. Энергетическое положение полосы A и ее смещение в магнитном поле (рис. 6) такие же, как и для нелегированного антимонида галлия, следовательно, можно полагать, что ее природа не изменяется при легировании и связана по-прежнему с переходами зона проводимости—природный акцептор.

Влияние магнитного поля на излучательную рекомбинацию образца GaSb : Mn : Te показано на рис. 5 (кривые 2—5).

В магнитном поле излучательные полосы A и B' смещаются в высокоэнергетическую область спектра, в то время как полоса C практически не смещается во всем исследуемом интервале магнитных полей.

На рис. 6 приведены спектры ФЛ образца GaSb : 0.01 % Mn в магнитном поле. Видно, что в магнитном поле обе полосы ФЛ сдвигаются в высокоэнергетическую область спектра. В магнитном поле дополнительной структуры в спектрах ФЛ не возникает.

Диаграмма смещения максимумов, наблюдаемых в нелегированных и легированных GaSb : Mn, GaSb : Mn : Te образцах в магнитном поле при 2 К, представлена на рис. 7. Для сравнения на этом рисунке сплошной линией E_c изображено смещение нижнего уровня Ландау в магнитном поле, рассчитанное в соответствии с данными работы [14] с использованием следующих параметров: ширина запрещенной зоны $\varepsilon_g = 811$ мэВ, эффективная масса электронов $m_e^* = 4.1 \cdot 10^{-2} m_0$ [15], g -фактор зоны проводимости $g = (7.8 \pm 0.4)$ [14]. Видно, что излучательные полосы A , B и B' в магнитном поле смещаются практически параллельно линии E_c . Одинаковый наклон в зависимости положения максимумов излучательных полос A , B и B' от магнитного поля свидетельствует о том, что в рассматриваемых переходах участвуют электронные состояния, генетически связанные с основным минимумом зоны проводимости Γ_6 . В связи с этим обращает на себя внимание необычное поведение в магнитном поле полосы C , энергия которой не зависит от магнитного поля. Можно поэтому полагать, что в эти оптические переходы вовлечены состояния, связанные с побочным 1-минимумом зоны проводимости, эффективная масса электронов в котором существенно выше.

Анализ влияния магнитного поля, температуры и концентрации вводимого марганца на структуру спектров ФЛ позволяет предположить следующую интерпретацию спектральных полос. Полоса A обусловлена переходами зона проводимости—природный акцептор, согласно принятой в литературе классификации [16—18]. Полоса B связана с переходами зона проводимости—акцептор, в качестве последнего, очевидно, выступает марганец, замещающий вакансии галлия.

Участие мелких природных доноров в формировании этих полос не может быть исключено. Полоса B' связана, скорее всего, с донорно-акцепторной рекомбинацией, причем в качестве донора выступает теллур (и именно те его состояния, которые произошли из состояний Γ_6 -минимума зоны проводимости). Полоса C , по-видимому, также обусловлена донорно-акцепторной рекомбинацией, но с участием донорных состояний теллура, происходящих из состояний L -минимума зоны проводимости. Заполнение этих состояний становится вероятным из-за высокого уровня легирования теллуrom ($\sim 10^{19}$ см $^{-3}$) в донорно-акцепторных парах малого размера.

Авторы выражают благодарность В. Ф. Мастерову и В. А. Харченко за полезные дискуссии.

- [1] Гельмонт Б. Л., Иванов-Омский В. И., Мальцева В. А., Смирнов В. А. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 6. С. 1109—1115.
- [2] Van der Meulen Y. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. N 1. P. 25—32.
- [3] Ruhle W., Jakowets W., Wolk C., Linnebach R., Pilkuhn M. // Phys. St. Sol. (b). 1976. V. 73. N 1. P. 255—264.
- [4] Chidley E. T. R., Haywood S. K., Henriques A. B., Masch N. J., Nicholas R. J., Walker P. J. // Semicond. Sci. Techn. 1991. V. 6. N 1. P. 45—54.
- [5] Eagles L. // J. Phys. Chem. Sol. 1960. V. 16. N 1. P. 76—80.
- [6] Барановский С. Д., Гельмонт Б. Л., Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Осутин А. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 8. С. 1434—1440.
- [7] Барановский С. Д., Гельмонт Б. Д., Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Осутин А. В. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46. В. 10. С. 405—407.
- [8] Wolff P. A. // Semicond. Semimet. 1984. V. 25. P. 413—455.
- [9] Лазарева И. К., Стучебников В. М. // ФТП. 1970. Т. 4. В. 4. С. 649—653.
- [10] Георгица Е. И., Миронов И. Ф. // Матер. Всес. конф. по тройным соединениям и их применение. Кишинев, 1979. С. 153.
- [11] Chen S. C., Su Y. K. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 1. P. 350—353.
- [12] Лебедев А. И., Стрельников И. А. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 2. С. 389—392.
- [13] Hopfield J. J. // Proc. 7. Int. Conf. Phys. Semicond. Dunod, Paris, France, 1965. P. 725—735.
- [14] Ruhle W., Bimberg P. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 6. P. 2382—2396.
- [15] Fillion A., Fortin E. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 8. P. 3852—3860.
- [16] Nicholas D. J., Lee M., Hamilton B., Singer K. E. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. N 1. P. 298—306.
- [17] Noack R. A., Rule W., Morgen T. N. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 12. P. 6944—6956.
- [18] Jakowetz W., Ruhle W., Preuminger K., Pilkuhn M. // Phys. St. Sol. (a). 1972. V. 12. N 1. P. 169—174.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Получена 10.06.1991
Принята к печати 19.06.1991