

ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРИМЕСНОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ n -GaP <Ni>

Захаров Ю. В., Материкин Д. И., Прибылов Н. Н., Бордюжа Л. П.,
Рембеза С. И.

Исследована примесная фотопроводимость (ФП) образцов фосфида галлия, диффузионно легированных никелем. В спектрах ФП присутствует резонансная полоса, имеющая гауссову форму, с максимумом вблизи 0.74 эВ при 300 К. Ее положение, интенсивность и полуширина зависят от температуры. Установлена связь этой полосы в спектрах ФП с бесфононной линией $\hbar\omega_{\text{БФЛ}} = 0.664$ эВ в оптическом поглощении, обусловленной переходами ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ внутри центра $\text{Ni}^{2-} (3d^9)$, и показано, что резонансная полоса ФП в n -GaP <Ni> связана с фототермическим процессом: оптический переход ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ внутри центра $\text{Ni}^{2-} (3d^9)$ сопровождается последующим термическим выбросом электрона с центра, находящегося в возбужденном состоянии 2E , в зону проводимости. Определены положения примесного уровня центра $\text{Ni}^{2-} (3d^9)$ в запрещенной зоне GaP, а также его возбужденного состояния 2E .

Исследования спектров фотопроводимости (ФП) образцов GaP <Ni> [1] показали наличие примесной полосы с максимумом вблизи $\hbar\omega = 0.73$ эВ при 300 К. Авторы связали эту полосу с фотоионизацией дырок с уровня никеля $E_v + 0.62$ эВ. При измерениях фотоэмиссии барьеров Шоттки на GaP <Ni> [2] обнаружена зависимость параметров спектра аналогичной полосы от температуры. Температурные зависимости спектров полос фотоионизации глубоких уровней в полупроводниках исследованы в [3, 4] на основе теории электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ). Согласно [3, 4], при наличии ЭФВ увеличение температуры приводит к сдвигу максимума полосы спектра фотоионизации в область больших значений энергии, что соответствует экспериментальной ситуации. Однако обсуждаемая полоса имеет резонансный вид, а ее форма близка к гауссовой, что ставит под сомнение предполагаемую в [1] трактовку экспериментальных результатов. Авторы [2] высказали предположение о том, что полоса связана с оптическими переходами ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ внутри центра $\text{Ni}^{2-} (3d^9)$ с последующим термическим выбросом электрона из возбужденного состояния в зону проводимости. В ряде работ [5-7] переходам ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ $\text{Ni}^{2-} (3d^9)$ в оптическом поглощении ставится в соответствие бесфононная линия (БФЛ) с энергией $\hbar\omega_{\text{БФЛ}} = 0.664$ эВ. Целью нашей работы явилась попытка проверить предположения относительно природы резонансной полосы ФП и установить параметры ЭФВ на основе изучения температурных зависимостей ФП образцов GaP <Ni>.

Исследовались образцы фосфида галлия с исходной концентрацией электронов $n = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³, диффузионно легированные никелем при температурах 900 ÷ 1100 °С. Диффузия проводилась из напыленного на поверхность образцов слоя металла в откачанных до 10^{-6} Тор кварцевых ампулах в течение 24 ч. Как показали измерения эффекта Холла, тип проводимости после легирования не изменился.

Измерения спектральных зависимостей ФП проводились в интервале температур 90 ÷ 450 К с использованием модулированного освещения образца с частотой 9 Гц и системы синхронного детектирования сигнала с нагрузочного

резистора. Интенсивность светового потока, падающего на образец, во всем спектральном диапазоне автоматически поддерживалась постоянной.

Спектральные зависимости ФП образца GaP <Ni> при двух различных температурах приведены на рис. 1. Величина фотоответа в спектральном диапазоне резонансной полосы экспоненциально уменьшается при понижении температуры с энергией активации $E_a = 0.14$ эВ в высокоомных образцах и $E_a = 0.07$ эВ

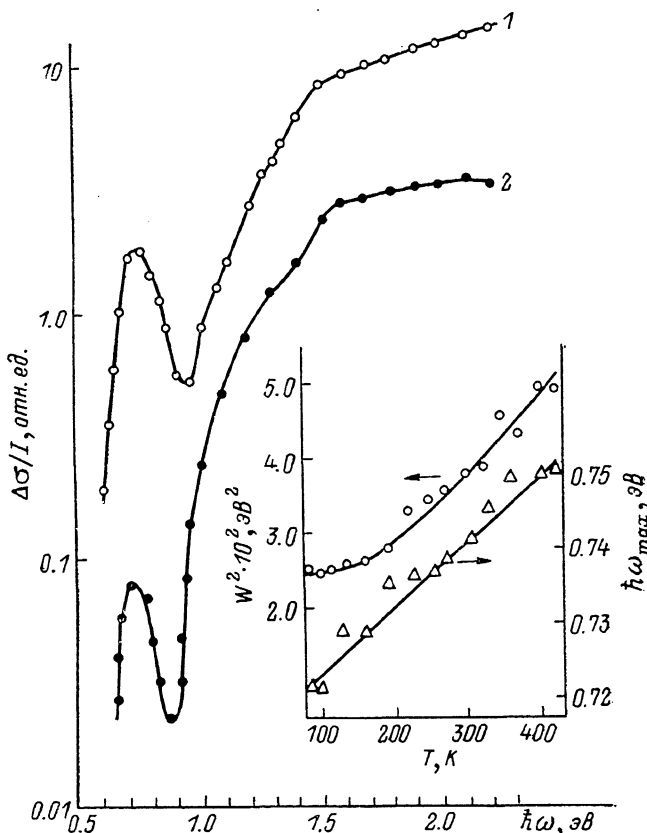


Рис. 1. Спектры фотопроводимости образца n -GaP<Ni>, нормированные к единичному потоку квантов света.

$T_{\text{диф}} = 900$ °C, $n = 5.5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$. T , К: 1 — 300, 2 — 90. На вставке показаны температурные зависимости квадрата полуширины $W^2(T)$ и положения максимума $\hbar\omega_{\text{max}}$ резонансной полосы фотопроводимости.

в низкоомном n -GaP ($T_{\text{диф}} = 900$ °C). Эти температурные зависимости значительно более сильные, чем для остального участка спектра примесной ФП, так что при температурах < 90 К резонансная полоса практически отсутствует, в то время как в остальном спектральном диапазоне сигнал примесной ФП по-прежнему наблюдается. Эти данные подтверждают вывод [2] о фототермической природе обсуждаемой полосы. Как было показано в [8], энергия активации E_a ФП для таких фототермических переходов соответствует энергии термической ионизации центров, находящихся в возбужденном состоянии, в зону разрешенных энергий. Половинное значение энергии активации в низкоомных образцах определяется малой степенью их компенсации. Электронные переходы осуществляются в зону проводимости, что обусловлено расположением уровня Ферми в верхней части запрещенной зоны. Форма спектра имеет гауссов вид. При повышении температуры происходит уширение полосы, а ее максимум линейно сдвигается в коротковолновую часть спектра (см. вставку на рис. 1). Тангенс наклона этой зависимости равен приблизительно $8.7 \cdot 10^{-5}$ эВ/К. Квадрат полуширины резонансной полосы в зависимости от температуры может быть описан выражением вида [9]

$$W^2 = (8 \ln 2) S (\hbar\Omega)^2 \operatorname{cth}(\hbar\Omega/2kT), \quad (1)$$

где S — фактор Хуанга—Риса, $\hbar\Omega$ — энергия фонона. Полученным экспериментальным данным $W^2(T)$ зависимость (1) наилучшим образом удовлетворяет при значениях параметров $S=2.9 \pm 0.1$ и $\hbar\Omega=38 \pm 1$ мэВ. (Зависимость приведена на вставке к рис. 1). Оптимизация параметров проводилась с помощью

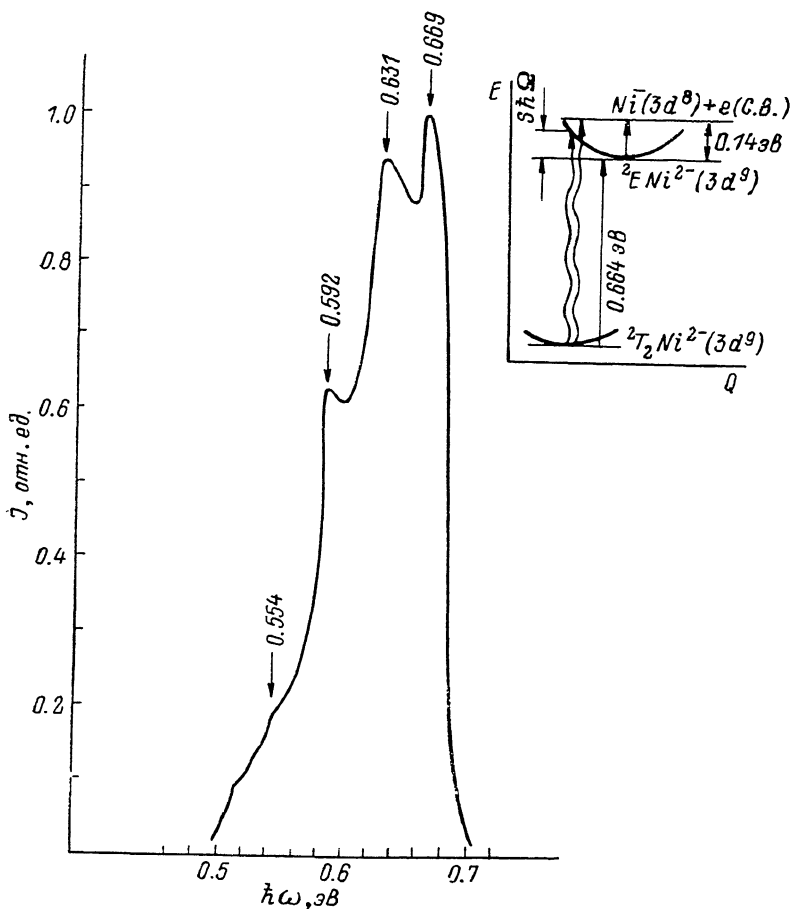


Рис. 2. Спектр фотолуминесценции $n\text{-GaP}\langle\text{Ni}\rangle$.

$T_{\text{диф}}=900^\circ\text{C}$, $n=5.5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$, $T=77\text{ K}$. На вставке представлены координатно-конфигурационная диаграмма и схема электронных переходов для центра $\text{Ni}^{2+}(3d^9)$ в GaP.

ЭВМ с использованием метода наименьших квадратов. Сдвиг Франка—Кондона, определяемый как $S\hbar\Omega$, оказывается равным 0.11 эВ. В исследованных образцах при 77 К наблюдался спектр фотолуминесценции (ФЛ), состоящий из БФЛ с энергией $\hbar\omega_{\text{БФЛ}}=0.669$ эВ и фононного крыла (ФК) с выраженными эквидистантными повторениями, отстоящими от БФЛ в длинноволновую часть спектра на 38 ± 2 , 77 ± 2 , 115 ± 2 мэВ (рис. 2). Этот спектр ФЛ наблюдался ранее в [10] и, согласно [11, 12], связан с излучательным переходом ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ внутри центра $\text{Ni}^{2+}(3d^9)$ в GaP. Положение максимумов ФК позволяет определить аналогично [13] энергию фонона, взаимодействующего с излучательным переходом $\hbar\Omega=38 \pm 2$ мэВ, которая оказывается равной величине $\hbar\Omega$, полученной из данных ФП. Ранее для описания ЭФВ центра $\text{Ni}^{2+}(3d^9)$ в GaP произвольно предполагалось [2], что имеет место взаимодействие с LA-фононами ($\hbar\Omega \simeq \simeq 27$ мэВ). Взаимодействие с акустическими фононами возможно. Согласно [4], величина $\hbar\Omega$, необходимая для расчета сдвига Франка—Кондона, должна быть близка к энергии LA- или LO-фонона на границе зоны Бриллюэна. Однако в соответствии с [4] в том случае, если замещающая примесь занимает в подрешетке место более тяжелого элемента, взаимодействие осуществляется с LO-

фононами. На то, что никель — замещающая примесь по отношению к галлию в GaP, указано в многочисленных работах (см., например, [6, 7]). Согласно [14], энергия LO -фонона на границе зоны Бриллюэна в окрестности точки X составляет $38.2 \div 38.5$ мэВ, что согласуется с данными ФП и ФЛ.

На вставке к рис. 2 представлена координатно-конфигурационная диаграмма центра Ni^{2-} ($3d^9$) в GaP. Используя описанные результаты измерений температурных зависимостей величины ФП, с помощью этой диаграммы находим энергию термической ионизации центра Ni^{2-} в GaP $E = E_c - 0.81$ эВ. Как видно из рис. 1, в спектрах ФП наблюдается широкая полоса с длинноволновой границей вблизи $0.81 \div 0.85$ эВ. Можно сделать вывод о том, что эта полоса связана с фотоионизацией центров Ni^{2-} , находящихся в состоянии 2T_2 , непосредственно в зону проводимости, т. е. обусловлена оптическими переходами типа Ni^{2-} ($3d^9$) ${}^2T_2 + \hbar\omega \rightarrow Ni^-$ ($3d^8$) + e (С. В.). Для дополнительной проверки этого предположения были проведены измерения спектральных зависимостей сечений фотоионизации электронов методом переходной фотоемкости на барьерах Шоттки Me- n -GaP $\langle Ni \rangle$ в спектральном диапазоне $0.6 \div 1.4$ эВ при температурах 90 и 300 К. Вид этих спектров аналогичен спектрам ФП, представленным на рис. 1. Концентрация центров, ответственных за резонансную полосу, в пределах погрешности измерений совпадала с концентрацией центров, определяющих коротковолновую полосу. Кроме того, после предварительного освещения в слое объемного заряда уровня никеля светом с энергией $\hbar\omega = 0.73$ эВ изменения емкости при последующей коротковолновой засветке $\hbar\omega = 1.1$ эВ не происходило, что указывает на связь обеих полос с одним и тем же зарядовым состоянием Ni^{2-} .

Таким образом, резонансная полоса ФП в n -GaP $\langle Ni \rangle$ связана с фототермическим процессом, в результате которого происходит оптический переход ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ внутри центра Ni^{2-} ($3d^9$) и последующий термический выброс электрона с центра, находящегося в возбужденном состоянии 2E , в зону проводимости. Определены положения примесного центра Ni^{2-} ($3d^9$) в запрещенной зоне GaP $E = E_c - 0.81$ эВ, а также его возбужденного состояния 2E $E_c - 0.14$ эВ. Температурные зависимости полуширины резонансной полосы ФП хорошо описываются в рамках теории ЭФВ с параметрами $S = 2.9$ и $\hbar\Omega = 38$ мэВ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Fung S., Nicholas R. J. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1982, v. 15, p. 7355—7365.
- [2] Szawelska H. R., Mudhar P. S., Allen J. W. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1984, v. 17, p. 2981—2992.
- [3] Копылов А. А., Пихтин А. Н. Влияние температуры на спектры оптического поглощения глубокими центрами в полупроводниках. — ФТТ, 1974, т. 16, в. 7, с. 1833—1843.
- [4] Копылов А. А., Пихтин А. Н. Об определении энергии ионизации глубоких центров в полупроводниках по спектрам оптического поглощения. — ФТП, 1976, т. 10, в. 1, с. 15—19.
- [5] Kaufmann U., Koschel W. H., Schneider J., Weber J. — Phys. Rev. B, 1979, v. 19, N 7, p. 3343—3352.
- [6] Ennen H., Kaufmann U. — J. Appl. Phys., 1980, v. 51, N 3, p. 1615—1618.
- [7] Baranowski J. M., Jezewsky M., Liro Z. — Physica, 1983, v. 117B-118B, p. 179—181.
- [8] Look D. C. — Phys. Rev. B, 1979, v. 20, N 10, p. 4160—4166.
- [9] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах, т. 1. М., 1978. 566 с.
- [10] Dean P. J., White A. M., Hamilton B., Peaker A. R., Gibb R. M. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1977, v. 10, p. 2545—2554.
- [11] Hayes W., Ryan J. F., West C. L., Dean P. J. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1979, v. 12, p. 815—820.
- [12] Bishop S. G., Dean P. J., Porteous P., Robbins D. J. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1980, v. 13, p. 1331—1340.
- [13] Ушаков В. В., Гиппиус А. А., Дравин В. А., Канцер С. Ф. Люминесценция центров Nb в GaAs и GaP. — ФТП, 1981, т. 15, в. 8, с. 1535—1541.
- [14] Излучательная рекомбинация в полупроводниках / Под ред. М. Покровского. М., 1972. 304 с.