

МЕХАНИЗМЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ КОМПЕНСИРОВАННОМ АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Королев В. Л., Сидоров В. Г.

С целью количественной проверки теории люминесценции сильно легированных компенсированных полупроводников выполнены экспериментальные исследования спектров фотолюминесценции $p-n$ -структур GaAs <Si> при контролируемых температуре ($64 \div 300$ К), уровне возбуждения ($10^{17} \div 10^{20}$ фот/см²·с), степени компенсации ($0 \div 1$) и уровне легирования [$(1 \div 7) \cdot 10^{18}$ см⁻³], а также расчеты спектров излучения. Показано соответствие теории эксперименту. Установлено, что в сильно компенсированном материале излучение связано с переходами TT' - и VT' -типа, причем вклад последних увеличивается с ростом температуры, уровень возбуждения и обусловлен распределением дырок в хвосте валентной зоны.

Сильно легированные компенсированные полупроводники (СЛКП) являются основой для создания многих полупроводниковых приборов, таких как светодиоды, лазеры и другие, а также представляют собой удобную кристаллическую модель для изучения свойств неупорядоченных систем. Теории проводимости [1] и люминесценции [2] СЛКП развиты достаточно полно, и если первая уже получила хорошее экспериментальное подтверждение, то экспериментальная проверка второй выполнена пока лишь на качественном уровне. Несмотря на большое количество экспериментальных работ по исследованию люминесценции в СЛКП [2], попыток последовательной проверки теории в общем-то не предпринималось. Это обычно связано с неполнотой экспериментальной информации. Действительно, строгий анализ можно выполнить только при контролируемом изменении таких параметров, как температура (T), уровень возбуждения (Φ_n), уровень легирования (N) и степень компенсации примесей (k). При этом наиболее сложно технологически воспроизвести независимое изменение двух последних параметров.

Мы предлагаем в качестве объекта для количественной проверки теории люминесценции СЛКП использовать светодиодные структуры из GaAs, легированного амфотерными примесями. Особенность материала таких структур, выращенных в едином цикле жидкофазной эпитаксии, заключается в том, что компенсация примесей в нем обеспечивается в основном только мелкими состояниями доноров и акцепторов, что отвечает модельным представлениям теории СЛКП [1]. Кроме того, в процессе роста структуры происходит перекомпенсация материала от n^+ до p^+ при практически постоянной полной концентрации примесей. Поэтому в одной структуре мы имеем набор n - и p -образцов с различной степенью компенсации, а изменение уровня легирования можно проследить на серии структур, выращенных при различном содержании легирующей примеси в растворе-расплаве.

Наиболее яркими представителями таких структур являются $p-n$ -структуры из GaAs <Si>. На них и выполнено исследование спектров люминесценции в зависимости от четырех указанных выше параметров: T , Φ_n , N_{Si} и k . Концентрация кремния в структурах изменялась в пределах $N_{Si} = (1 \div 7) \cdot 10^{18}$ см⁻³ (0.1–1 вес% в растворе-расплаве), уровень возбуждения фотолюминесценции $\Phi_n = 3 \cdot 10^{17} \div 10^{20}$ фот/см²·с (источник возбуждения лазер ЛГ-75), $T = 64 \div 300$ К. Измерения люминесценции и концентрации основных носителей заряда

n_0 , p_0 выполнены при послойном травлении структур с шагом $1 \div 5$ мкм; n_0 , p_0 измерялись $C-V$ -методом. Для проверки влияния типа легирующей примеси аналогичные измерения проведены на структурах с двойным легированием (S_i-Sn и $Ge-Sn$). Концентрации легирующих примесей в слоях N_i определялись по их концентрациям в жидкой фазе и коэффициентам распределения S_i , Ge и Sn [3]. Степень компенсации примесей вычислялась по n_0 или p_0 и N_i в предположении, что все примеси находятся в ионизованном состоянии.

Основные результаты продемонстрируем для структуры с $N_{Si} = 3 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ (0.4 вес% в растворе-расплаве, что соответствует структурам с максимальным квантовым выходом). Профили концентрации основных носителей заряда, сте-

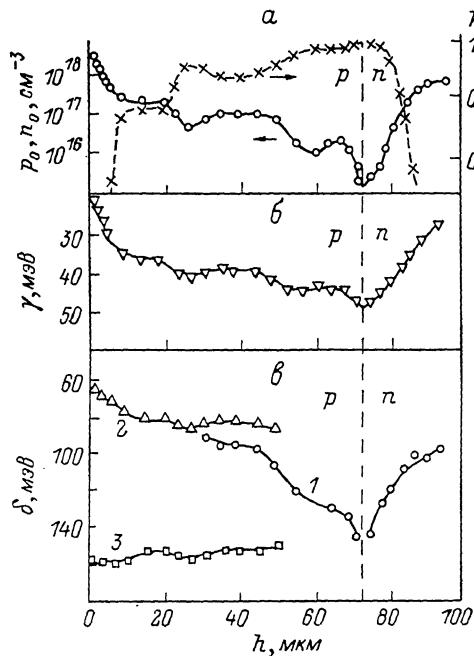


Рис. 1. Координатные распределения концентрации основных носителей заряда n_0 , p_0 (а), степени компенсации примесей k (а), величины среднеквадратичной флуктуации потенциала γ (б) и дефицита в максимуме спектра δ (в) при 300 К.

1 — полный спектр, 2, 3 — КВ и ДВ полосы соответственно.

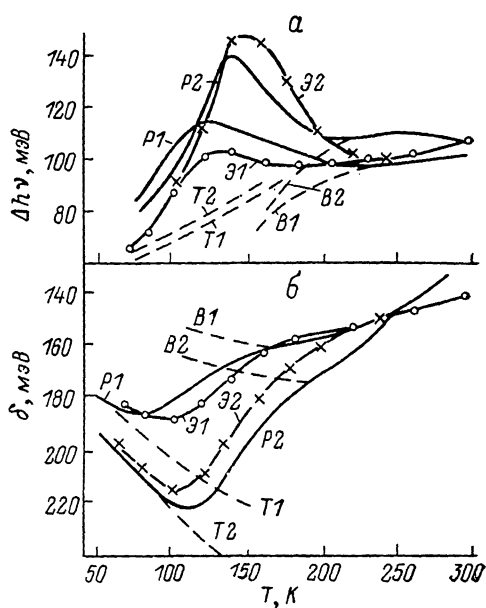


Рис. 2. Температурные зависимости полуширины $\Delta h\nu$ (а) и дефицита δ (б) спектрального максимума люминесценции.

Δ — эксперимент, P — расчет полного спектра, B — расчет BT -канала, T — расчет TT -канала; концентрация носителей, см $^{-3}$: 1 — $p_0 = \Delta n = 3 \cdot 10^{18}$; 2 — $p_0 = 3 \cdot 10^{15}$, $\Delta n = 3 \cdot 10^{15}$.

пени компенсации примесей и величины среднеквадратичной флуктуации примесного потенциала γ (рис. 1, а, б) демонстрируют неоднородность и варизонность структуры ($E_{i0} - E_g \sim 2\gamma$ [1, 2], здесь E_{i0} — ширина запрещенной зоны в чистом GaAs, а E_g — в легированном). Величина γ вычислялась по соотношениям работы [1]. При этом для радиуса экранирования r_0 использовались его значения в соответствии со сменой механизмов экранирования по мере увеличения степени компенсации примесей: при малых k экранирование осуществляется свободными, а затем локализованными носителями заряда, тогда как при k , близких к единице, более сильным оказывается экранирование за счет коррелированного распределения примесей, что характерно для эпитаксиального GaAs [4].

Во всех спектральных зависимостях в качестве энергетической характеристики мы будем использовать величину $\delta = E_{i0} - h\nu$, т. е. «дефицит» энергии фотона $h\nu$ относительно ширины запрещенной зоны чистого GaAs, что учитывает изменение E_{i0} от T [5]. Динамика изменения спектров по толщине структуры и в зависимости от температуры и уровня возбуждения представлена на рис. 1, в, 2 и 3. Экспериментальные спектры весьма разнообразны и определяются всеми

перечисленными параметрами (T , $\Phi_{\text{в}}$ и k или p_0 , n_0 при $N_{\text{Si}} = \text{const}$). На рис. 1, ϵ даны также компоненты сложных спектров, выделенные в предположении их гауссовой формы [6].

Наиболее коротковолновая (КВ) полоса с дефицитом в максимуме $\delta_{\text{КВ}} = 60 \div 80$ мэВ появляется в спектрах только для слабо компенсированных слоев p -области. Ее интенсивность $\Phi_{\text{КВ}}$ относительно интенсивности длинноволновой (ДВ) полосы $\Phi_{\text{ДВ}}$ увеличивается с ростом температуры, а при $T = \text{const}$ пропорциональна концентрации дырок. Дефицит $\delta_{\text{КВ}}$ повторяет изменение γ по координате h , а полуширина спектральной линии $\Delta h_{\text{КВ}}$ монотонно растет с ростом T . Эти данные позволяют считать, что КВ полоса связана с рекомбинацией свободных электронов со свободными дырками (переходы «зона—зона», или VB -переходы [2]). Поскольку в GaAs для дырок $\gamma_h = E_v - E_{v0} = -0.68 \gamma$ [1], а для электронов из-за возможности их туннелирования сквозь потенциальный рельеф порог подвижности ниже, т. е. $\gamma_e > \gamma_h$ [1, 2, 7], то соответствующие $\delta_{\text{КВ}}$ и γ в предположении переходов VB -типа представляется удовлетворительным. С увеличением h , т. е. с уменьшением p_0 ,

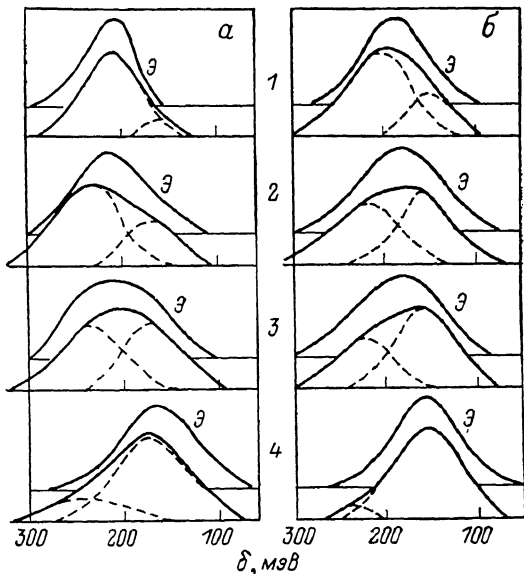


Рис. 3. Экспериментальные (э) и расчетные полные спектры люминесценции для сильно компенсированной части p -слоя структуры ($h = 69$ мкм).

Концентрация носителей, см^{-3} : $p_0 = 3 \cdot 10^{15}$; $\Delta n = 3 \cdot 10^{13}$ (а), $\Delta n = 3 \cdot 10^{17}$ (б). T , К: 1 — 80, 2 — 120, 3 — 140, 4 — 180. Штриховые линии — T - T - и V - T -компоненты расчетных спектров.

КВ полоса появляется при все более высоких T и при $h > 50$ мкм ($p_0 > 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в интервале $64 \div 300$ К уже не обнаруживается, а спектр формируется только ДВ полосой. (Кроме рассматриваемых КВ и ДВ полос излучения, в спектрах присутствовала полоса с $h_{\text{vmax}} \approx 1.0$ эВ и интенсивностью, в $10 \div 100$ раз меньшей, чем $\Phi_{\text{КВ}}$ или $\Phi_{\text{ДВ}}$).

При высоких температурах ($T = 300$ К) положение максимума ДВ полосы $\delta_{\text{ДВ}} \approx 140 \div 160$ мэВ (рис. 1, ϵ) и ее интенсивность $\Phi_{\text{ДВ}}$ практически не изменяются в интервале $h = 0 \div 50$ мкм (при $p_0 \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$), т. е. не зависят от амплитуды флуктуаций потенциала γ , тогда как полуширина этой полосы увеличивается с уменьшением p_0 , т. е. с ростом γ . Это указывает на примесную природу ДВ полосы: рекомбинация идет через уровень акцептора (VI -переход [2]), энергия ионизации которого I_A превышает γ , т. е. плотность состояний в хвосте валентной зоны имеет максимум вблизи энергии $\epsilon_h = I_A$ [1], а ширина этого максимума растет с увеличением γ . Судя по величинам $\delta_{\text{ДВ}}$ и γ , это может быть уровень, связанный с Si в GaAs и имеющий энергию активации $E_v + 0.1$ эВ. Эти результаты аналогичны результатам работ [8, 9], где исследована ФЛ GaAs с таким же уровнем легирования и со степенью компенсации примесей $k \leq 0.95$.

За указанными пределами p -слоя ($h > 50$ мкм), а также во всем n -слое структуры примесный характер ДВ полосы утрачивается — постоянство $\delta_{\text{ДВ}}$ сменяется плавной зависимостью как от свойств материала (рис. 1, ϵ), так и от уровня возбуждения и температуры. А это возможно только при монотонном спаде плотности состояний $\rho_v(\epsilon_h)$ в глубь запрещенной зоны, т. е. хвост валентной зоны поглощает уровень 0.1 эВ из-за увеличения амплитуды флуктуаций γ с ростом степени компенсации. При низких температурах из-за уменьшения концентрации экранирующих носителей заряда указанное изменение плотности состояний $\rho_v(\epsilon_h)$ имеет место при меньших степенях компенсации, т. е. при

меньших h . Например, при 80 К примесное поведение ДВ полосы наблюдается лишь в интервале $h=0\div 5$ мкм.

Начиная с $h=5\div 50$ мкм (начало будет определяться температурой) в p -слое и во всем n -слое, где эксперимент позволяет предположить монотонный спад $\rho_v(\epsilon_h)$, поведение ДВ полосы качественно воспроизводит зависимости, полученные при исследовании электролюминесценции таких структур [10], а именно температурные зависимости дефицита $\delta_{ДВ}$ и полуширины $\Delta h_{\nu ДВ}$ имеют максимумы при T_s и T_A соответственно, причем $T_A > T_s$; при низких T дефицит $\delta_{ДВ}$ зависит от уровня возбуждения Φ_s . В [10] такое поведение спектров связывалось с постепенным переходом от TT («хвост—хвост»)–рекомбинации при низких T к BT («зона—хвост»)–рекомбинации при высоких T . В области промежуточных температур интенсивности этих каналов соизмеримы.

Для сильно компенсированных частей n - и p -слоев структуры ($k > 0.99$) был выполнен расчет формы спектров TT - и BT -каналов рекомбинации с использованием уравнений из работ [2, 11]. Все обозначения и направления отсчета энергий соответствуют этим работам: отсчет энергий носителей заряда ϵ_e , ϵ_h начинается от соответствующих уровней протекания E_c и E_v , причем для локализованных носителей — в глубь запрещенной зоны, а для свободных — в глубь разрешенных зон.

Спектр BT -рекомбинации определяется выражением

$$\Phi_{BT}(\delta) = \int_0^{\infty} W_{BT}(\epsilon_e, \epsilon_h) \rho_c(\epsilon_e) \rho_v(\epsilon_h) f_e(\epsilon_e) q_h(\epsilon_h) d\epsilon_h, \quad (1)$$

$$\epsilon_h = \epsilon_e + E_g - h\nu = \epsilon_e + \delta - \Delta_g.$$

Параметр $\Delta_g = \gamma_e + \gamma_h$, являющийся эффективным сужением запрещенной зоны, в силу неопределенности γ_e , [2, 7] выступал в качестве подгоночного.

Спектр TT -рекомбинации имеет вид

$$\Phi_{TT}(\delta) = \int_0^{\infty} v(\delta, r_m) \rho_c(\epsilon_e) \rho_v(\epsilon_h) f_e(\epsilon_e) q_h(\epsilon_h) d\epsilon_h, \quad (2)$$

$$\epsilon_h = \delta - \Delta_g - \epsilon_e.$$

В расчетах принято: $p=p_0+\Delta p$, $n=n_0+\Delta n$; для p -типа $n_0=0$, $p_0=10^{15}$ и $3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$; для n -типа $p_0=0$, $n_0=3 \cdot 10^{15}$ и $3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$; уровень возбуждения задавался в пределах $\Delta n=\Delta p=3 \cdot 10^{11}\div 3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ (в эксперименте уровень возбуждения достигал $3 \cdot 10^{12}\div 10^{15}$ см $^{-3}$); параметры флуктуаций потенциала в активной области составляли $r_0=r_i=4.9 \cdot 10^{-7}$ см, $\gamma=47$ мэВ.

Для плотностей состояний $\rho_v(\epsilon_h)$, $\rho_c(\epsilon_e)$ использовалась аппроксимация по участкам хвоста, отвечающим гауссовым и «точечным» скоплениям примесей, а также их коррелированному распределению [1]. Участки «сшивались» на границах путем выбора предэкспоненциальных множителей. В распределении дырок по хвосту $q_h(\epsilon_h)$ учитывалось отсутствие квазиравновесия [2]. Для коэффициента излучательной рекомбинации $\tilde{W}_n(\epsilon_h)$ использовалось уравнение из [11] для невырожденных электронов, причем для постоянного множителя \tilde{W}_n , согласно рекомендациям [12], принято значение 10^{-5} см 3 /с. Вероятность захвата дырок в акцепторные ямы глубиной ϵ_h считалась постоянной $W_p=10^{-6}$ см 3 /с [13]. Эффективные плотности состояний на уровне протекания оценивались через эффективные плотности состояний в неискаженных зонах N_{v0} , N_{c0} : $N_v = N_{v0} \left(\frac{\gamma - \gamma_h}{\gamma} \right)^{1/2}$, $N_c = N_{c0} \left(\frac{\gamma - \gamma_e}{\gamma} \right)^{1/2}$ [14]. Из [14] использовано выражение для плотности состояний $\rho_c(\epsilon_e)$ в переходной области от гауссова хвоста к неискаженной зоне проводимости. Вероятность BT -перехода $W_{BT}(\epsilon_e, \epsilon_h)$ определялась по интерполяционной формуле из [11].

Предполагалось, что при туннельной TT -рекомбинации излучение с энергией $h\nu = E_{v0} - \delta$ связано с туннелированием электронов под барьер высотой $\delta = \epsilon_e + \epsilon_h + \Delta_g$, а вероятность этого процесса определяется $v = v_0 \times$

$\chi \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m^* \delta} r_m\right)$. Для оптимальной длины туннелирования r_m из-за малости уровня возбуждения ($\Delta n, \Delta p < 10^{-2} N_{c0}, N_{v0}$ [2]) использован размер оптимальной флуктуации потенциала в области хвоста, связанной с точечными скоплениями примесей,

$$r_m = \frac{\hbar}{\sqrt{m^* \delta}} \ln^{-1/2} \left[\left(\frac{\delta}{T_\Delta} \right) \frac{1}{N_{c0}^3} \right].$$

В функции $q_h(\varepsilon_h)$ при расчете TT -спектров учитывалась убыль дырок на туннельную рекомбинацию.

Расчет спектров по (1) и (2) выполнен на ЭВМ численным интегрированием. При этом верхний предел интегрирования устанавливался по уменьшению подынтегральной функции в $\sim 10^3$ раз и составлял ~ 0.5 эВ. Подгонка под эксперимент производилась следующим образом. Сначала рассчитывался BT -спектр для высокой температуры (300 К), где отсутствует его зависимость от уровня возбуждения. Затем подбиралась величина параметра Δ_ρ , совмещающая расчетный спектр с экспериментальным. При этом было получено значение $\Delta_\rho = 100$ мэВ, которое в дальнейшем использовано во всех расчетах BT - и TT -спектров. Кроме того, определялся полный спектр излучения как сумма TT - и BT -компонент

$$\Phi_n(\delta) = \Phi_{TT}(\delta) + \eta \Phi_{BT}(\delta), \quad (3)$$

где параметр η учитывал различие предэкспоненциальных множителей в (1) и (2). Величина коэффициента η выбиралась таким образом, чтобы при температуре T_Δ , соответствующей максимуму полуширины экспериментального спектра, а значит, равному вкладу TT - и BT -механизмов в полный спектр, слагаемые в (3) были равными. Полученная величина η оставалась неизменной при всех расчетах полных спектров.

Форма спектров, а также температурные зависимости дефицита и полуширины для отдельных TT - и BT -механизмов не описывают эксперимент во всей области температур (рис. 2, а, б). Прежде всего не удается получить численного согласия с экспериментом по величинам δ , $\Delta h\nu$, температурам T_Δ и T_δ и влиянию уровня возбуждения Δp , Δn на эти параметры. Более того, расчет для BT -спектров дает увеличение T_δ при увеличении Δp , Δn , тогда как эксперимент указывает на обратную зависимость (рис. 2, б). И только характеристики $\Delta h\nu$, δ и Φ полного спектра (3) достаточно хорошо согласуются с экспериментом при реальных значениях исходных параметров во всей области температур (рис. 2, а, б). Как видно из рис. 3, форма именно полных спектров удовлетворительно качественно и количественно соответствует эксперименту. Из-за более слабой температурной зависимости интенсивности BT -полосы по сравнению с TT -полосой с ростом T происходит смена механизмов рекомбинации. Согласно теории [2], для TT - и BT -спектров их ДВ край не может быть круче, чем КВ край, и только сумма вида (3) позволяет получить обратное соотношение, что находится в полном согласии с экспериментом (рис. 3).

Таким образом, в области низких и высоких температур полный спектр излучения (3) определяется соответственно TT - и BT -каналами рекомбинации, а в области промежуточных температур интенсивности каналов Φ_{BT} и Φ_{TT} соизмеримы.

При концентрациях основных носителей заряда $n_0, p_0 < 10^{17}$ см $^{-3}$ экранирование обусловлено коррелированным распределением примесей, т. е. в компенсированных слоях структуры n_0 и p_0 уже не определяют величину γ . Поскольку электроны в GaAs в отличие от дырок имеют квазиравновесное распределение по состояниям хвоста [2], то в данных слоях вклад BT -канала будет определяться в первую очередь заполнением хвоста валентной зоны дырками. Отсюда следуют различия в характере смены TT - и BT -механизмов в материалах n - и p -типа: в материале n -типа смена механизмов должна быть более чувствительна к изменению уровня возбуждения (Δp), а в материале p -типа — к концентрации основных носителей (p_0).

Все приведенные соображения о смене каналов рекомбинации в материалах n - и p -типа в зависимости от температуры, уровня возбуждения и степени

компенсации примесей, полученные из анализа результатов расчета, полностью подтверждаются экспериментом (рис. 1—3).

Влияние уровня легирования структур (N_{Si}) на спектры люминесценции проявляется через изменение параметров флуктуирующего потенциала r_0 и γ в виде изменения дефицита δ и полуширины спектра $\Delta h\nu$. Увеличение мощности хвостов γ с ростом N_{Si} приводит к увеличению температур T_{δ} включения ВТ-механизма рекомбинации в материалах p - и n -типа. При этом возрастает максимальный наблюдаемый дефицит δ (T_{δ}), так как $\delta_{TT}(T)$ есть функция возрастающая (рис. 2, б). Соответственно увеличивается и параметр ϵ , характеризующий зависимость TT -спектра от уровня возбуждения ($\delta \sim \epsilon \ln \Phi_b$) (см. рис. 1 в работе [10]). Возрастает и полуширина спектров при T_{Δ} из-за большего различия дефицитов отдельных механизмов δ_{TT} и δ_{BT} . Все перечисленные тенденции также подтверждаются экспериментом.

Как следует из рассмотренного, параметр ϵ определяется не только величиной γ , которая связана со степенью компенсации k и уровнем легирования материала, но и особенностями смены механизмов рекомбинации. К тому же при коррелированном распределении примесей и $k \approx 1$ связь k с γ вообще утрачивается. Поэтому зависимость ϵ от k , приведенная в [15], представляется нам частной и использовать ее для оценки k следует с осторожностью.

Закономерности изменения спектральных характеристик люминесценции в зависимости от T , Φ_b , N и k для p - n -структур с двойным легированием GaAs $\langle Si, Sn \rangle$ и GaAs $\langle Ge, Sn \rangle$ соответствовали аналогичным зависимостям для GaAs $\langle Si \rangle$. Это позволяет сделать вывод, что люминесценция в СЛКП GaAs, легированном амфотерными примесями, определяется в основном уровнем легирования, степенью компенсации примесей и условиями возбуждения, а не типом легирующей примеси.

Итак, приведенные в настоящей работе результаты количественно подтверждают правильность основных положений теории люминесценции СЛКП [2] и ее применимость для описания процессов излучательной рекомбинации в сильно легированном компенсированном GaAs.

Л и т е р а т у р а

- [1] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [2] Леванюк А. П., Осипов В. В. — УФН, 1981, т. 133, в. 3, с. 427—477.
- [3] Крессел Г., Нельсон Г. — В кн.: Физика тонких пленок. М., 1977, т. 7, с. 133—283.
- [4] Арнаутов Б. Г., Доманевский Д. С., Евтимова С. К. — ФТП, 1977, т. 11, в. 2, с. 226—229.
- [5] Varchni Y. P. — Physica, 1967, Deel 34, N 1, p. 149—154.
- [6] Гарбузов Д. З., Халфин В. Б., Трухан М. К., Агафонов В. Г., Абдуллаев А. — ФТП, 1978, т. 12, в. 7, с. 1368—1379.
- [7] Нгуен Ван Лиен, Шкловский Б. И. — ФТП, 1979, т. 13, в. 9, с. 1763—1770.
- [8] Арнаутов Б. Г., Доманевский Д. С., Евтимова С. К., Жоховец С. В., Прокопья М. В. — ФТП, 1983, т. 17, в. 4, с. 607—610.
- [9] Вилькоцкий В. А., Доманевский Д. С., Жоховец С. В., Прокопья М. В. — ФТП, 1984, т. 18, в. 12, с. 2193—2198.
- [10] Королев В. Л., Россин В. В., Сидоров В. Г., Шалабутов Ю. К. — ФТП, 1985, т. 19, в. 3, с. 525—527.
- [11] Осипов В. В., Соболева Т. И., Фойгель М. Г. — ФТП, 1979, т. 13, в. 3, с. 542—552.
- [12] Леванюк А. П., Осипов В. В. — ФТП, 1973, т. 7, в. 8, с. 1575—1584.
- [13] Осипов В. В., Соболева Т. И., Фойгель М. Г. — ФТП, 1977, т. 11, в. 7, с. 1277—1288.
- [14] Гуляев Ю. В., Плесский В. П. — ЖЭТФ, 1976, т. 71, в. 4 (10), с. 1475—1480.
- [15] Коваленко В. Ф., Краснов В. А. — ФТП, 1983, т. 17, в. 11, с. 2077—2079.