

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что ростовые микродефекты  $A$ -,  $B$ - и  $D$ -типа не оказывают непосредственного влияния на процессы накопления рекомбинационных и электрически активных центров при облучении. Наблюдаемое же на опыте уменьшение скорости образования  $E$ -центров в кристаллах, содержащих микродефекты  $A$ - и  $B$ -типа, связано с присутствием в их объеме примесно-дефектных скоплений междуузельного типа, представляющих собой «мелкие» включения другой фазы, окруженные примесной атмосферой.

#### Список литературы

- [1] Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М., 1984. 256 с.
- [2] Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М., 1984. 472 с.
- [3] Ситникова А. Р., Сорокин Л. М., Таланин И. Е., Малышев К. Л., Шейхет Э. Г., Фалькевич Э. С. // ФТП. 1986. Т. 28. В. 6. С. 1829–1833.
- [4] Колковский И. И., Латышенко В. Ф., Шейхет Э. Г., Шуша В. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 959–960.
- [5] Колковский И. И., Шуша В. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 1974–1977.
- [6] Voronkov V. V. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. P. 625–643.

Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем  
и. А. Н. Севченко БГУ им. В. И. Ленина  
Минск

Получено 7.12.1988  
Принято к печати 27.12.1988

ФТП, том 23, вып. 5, 1989

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $In_{1-x}Ga_xP$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Крутоголов Ю. К., Довженко С. В., Диордиев С. А.,  
Крутоголова Л. И., Кунакин Ю. И., Рыжих С. А.

Потенциальные возможности использования твердых растворов в системе  $In$ — $Ga$ — $P$  для создания диодов, излучающих в желтой области спектра, определяются положением точки перехода от «прямозонного» материала к «непрямозонному» [1]. Однако вопрос о взаимном расположении прямой и непрямых долин в зоне проводимости твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$  остается дискуссионным [1–3].

Настоящая работа посвящена исследованию зонной структуры твердого раствора  $In_{1-x}Ga_xP$  с использованием фотоэлектрического метода.

Слои  $In_{1-x}Ga_xP$  ( $0.5 < x \leq 1$ )  $n$ -типа были выращены методом эпитаксии из газовой фазы в хлоридно-гидридной системе при легировании теллуром. Между эпитаксиальным слоем и подложкой  $n$ - $GeP$  (100) наращивался переходный слой переменного состава с градиентом  $1.5 \div 2$  моль %/мкм. Толщина слоя постоянного состава находилась в диапазоне  $5 \div 20$  мкм. Состав твердого раствора определялся на рентгеновском микроанализаторе MS-46, с помощью которого измерялся также внешний квантовый выход катодолюминесценции при плотности тока электронного луча  $\sim 1$  А/см<sup>2</sup> и энергии возбуждающих электронов  $\sim 20$  кэВ. Концентрация носителей заряда контролировалась трехзондовым методом пробоя точечного контакта металл—полупроводник и составляла  $(0.5 \div 1.5) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

Для определения зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава твердого раствора использовалась разновидность фотоэлектрического метода, основанная на явлении фотоэффекта в переходе полупроводник—прозрачный

электролит [4]. При этом выражение для фототока через переход полупроводник—электролит преобразовывалось к явному виду относительно коэффициента поглощения  $\alpha$ . По прямолинейному участку зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  от энергии фотонов  $h\nu$  находилась  $E_g$ , а по величине показателя степени  $n$  определялся тип межзонного перехода [5, 6]. Погрешность измерения  $E_g$  не превышала 0.01 эВ.

Экспериментальные зависимости, построенные в координатах  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ , от  $h\nu$  имели прямолинейные участки при значениях  $n$  у различных образцов, равных  $1/2$  или  $3/2$ , что указывало на осуществление прямых и непрямых переходов соответственно. Значение  $n=3/2$  свидетельствует о том, что непрямые переходы в отличие от прямых происходили при значительном влиянии кулоновского взаимодействия свободных носителей [5]. Это, по-видимому, свя-

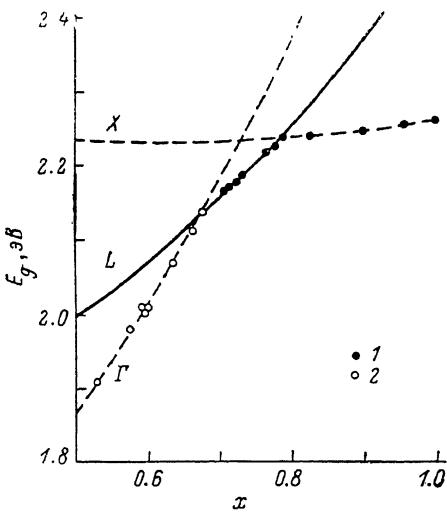


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  от состава.

1 — непрямые переходы, 2 — прямые переходы; сплошная линия — энергетическое положение  $L$ -минимума, рассчитанное по формуле (1), штриховые — энергетическое положение  $\Gamma$ - и  $X$ -минимумов из [7].

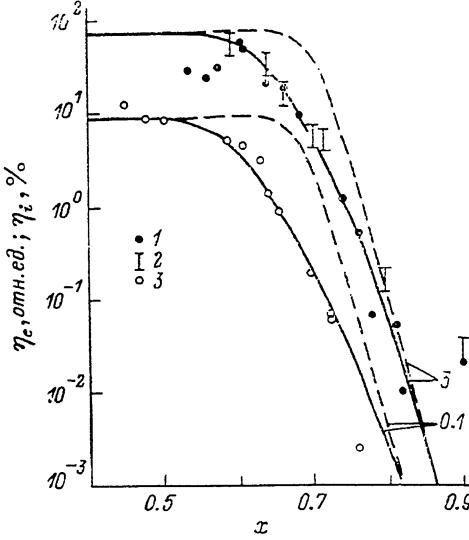


Рис. 2. Зависимость  $\eta_e$  и  $\eta_i$  от состава твердого раствора  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ .

Расчетные кривые: сплошные — с учетом влияния  $L$ -минимума, штриховые — без учета влияния  $L$ -минимума. Числа у кривых — значения  $\tau_{nL}/\tau_R$ . Экспериментальные значения  $\eta_e$ : 1 — наши, 2 — из [10], 3 — из [11].

зано с более низкой концентрацией свободных носителей заряда, реализованной в слоях непрямозонных твердых растворов по сравнению с прямоизонными. Кроме того, при непрямых переходах вблизи края поглощения можно было выделить по два прямолинейных участка, экстраполяция которых к оси энергий дает пересечения в точках, отстоящих друг от друга на расстоянии  $\sim 0.06 \div 0.07$  эВ. По-видимому, непрямые переходы в твердых растворах  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  происходят главным образом с участием продольных акустических фононов, которые наиболее вероятны в  $\text{InP}$  и  $\text{GaP}$  [1].

На рис. 1 представлены результаты определения  $E_g(x)$ . Там же в виде штриховых линий приведены одни из наиболее достоверных данных [7] по энергетическому положению  $E_\Gamma$  и  $E_X$   $\Gamma$ - и  $X$ -минимумов зоны проводимости, отсчитанному от потолка валентной зоны, в твердом растворе  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ . Наши измерения находятся в удовлетворительном соответствии с известными в диапазонах  $0.5 < x < 0.67$  (прямые переходы) и  $0.78 < x \leq 1$  (непрямые переходы). При  $0.67 < x < 0.78$  наблюдается существенное отклонение  $E_g$  от известных значений. Причем в этом диапазоне составов наименьшие переходы являются непрямыми. Однако по характеру зависимости  $E_g$  от состава эти переходы не могут быть обусловлены  $X$ -минимумом зоны проводимости. Остается отнести их к  $L$ -минимуму.

Предположение о возможности проявления  $L$ -минимума зоны проводимости в качестве наименшего в некотором диапазоне составов твердых растворов  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  впервые выдвинуто в [8] и подтверждено измерениями при 10 К [9]. Однако ввиду различия температурных зависимостей энергетического положения  $\Gamma$ -,  $L$ - и  $X$ -минимумов зоны проводимости  $\text{InP}$ ,  $\text{GaP}$  и неоднозначности информации об этом до настоящего времени не было ясности относительно существования  $L$ -минимума в качестве наименшего при комнатной температуре [1].

Если принять энергетическое положение  $L$ -минимума  $E_L$  в  $\text{InP}$  и  $\text{GaP}$  равным соответственно 1.85 и  $\sim 2.5$  эВ [8], то наши экспериментальные данные для  $E_L$  можно аппроксимировать выражением вида

$$E_L = 1.85 + 0.65x + 0.71x(x-1), \text{ эВ.} \quad (1)$$

Соответствующая зависимость  $E_L(x)$  приведена на рис. 1 сплошной линией.

Таким образом, при  $x_c=0.67 \pm 0.01$  наблюдается совпадение энергетического положения  $\Gamma$ - и  $L$ -минимумов зоны проводимости относительно потолка валентной зоны, т. е. происходит переход от прямозонного материала к непрямозонному. При этом  $E_{gc}=2.13 \pm 0.01$  эВ. Пересечение зависимости  $E_X(x)$  с  $E_V(x)$  и  $E_L(x)$  имеет место при  $x=0.73 \pm 0.01$ ,  $E_g=2.23 \pm 0.01$  эВ и  $x=0.78 \pm 0.01$ ,  $E_g=2.24 \pm 0.01$  эВ соответственно.

Предполагаемый характер изменения зонной структуры твердого раствора  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  при изменении состава должен оказать влияние на внутренний квантовый выход излучательной рекомбинации  $\eta_i$  и внешний квантовый выход люминесценции  $\eta_e$ . Действительно, несложно показать, что при учете влияния  $\Gamma$ -,  $L$ - и  $X$ -минимумов в зоне проводимости

$$\eta_i = \left\{ 1 + \frac{\tau_R}{\tau_{nn}} \left[ 1 + M_X \left( \frac{m_X^*}{m_\Gamma^*} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_\Gamma - E_X}{kT} \right) + M_L \left( \frac{m_L^*}{m_\Gamma^*} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_\Gamma - E_L}{kT} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (2)$$

где  $\tau_R$  и  $\tau_{nn}$  — излучательное и безызлучательное времена жизни;  $M_X$  и  $M_L$  — числа эквивалентных минимумов на краю первой зоны Бриллюэна в направлениях [100] и [111], взятые равными 6/2 и 8/2 соответственно;  $m_\Gamma^*$ ,  $m_L^*$  и  $m_X^*$  — эффективные массы электронов в  $\Gamma$ -,  $L$ - и  $X$ -минимумах [3];  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура. При выводе уравнения (2), следя [1], предполагали, что электроны, находящиеся в  $\Gamma$ -минимуме зоны проводимости, могут рекомбинировать как излучательно, так и безызлучательно, а находящиеся в  $L$ - и  $X$ -минимумах — в основном безызлучательно.

На рис. 2 представлены зависимости  $\eta_i(x)$ , рассчитанные без учета влияния  $L$ -минимума и по формуле (2). Там же показаны измеренные нами и заимствованные из работ [10, 11] значения  $\eta_e$  и интенсивности катодолюминесценции. Экспериментальные зависимости смещались вдоль оси ординат до наилучшего совмещения с одной из расчетных кривых. Как видно, ни одну из экспериментальных зависимостей  $\eta_e(x)$  не удается удовлетворительно совместить с зависимостями  $\eta_i(x)$ , рассчитанными без учета влияния  $L$ -минимума. В то же время полученная нами и заимствованная из [10] зависимость  $\eta_e(x)$  удовлетворительно совмещаются с кривой  $\eta_i(x)$ , рассчитанной по формулам (1) и (2) при отношении  $\tau_{nn}/\tau_R \approx 3$  и коэффициенте пропорциональности  $f$  между  $\eta_i$  и  $\eta_e$ , равном 0.44 и 0.48 % соответственно. Зависимость интенсивности катодолюминесценции от состава твердого раствора из [11] может быть совмещена с рассчитанной по формуле (2) кривой  $\eta_i(x)$  при  $\tau_{nn}/\tau_R \approx 0.1$ . Различие в значениях отношения  $\tau_{nn}/\tau_R$  и соответственно  $\eta_i$  обусловлено, по-видимому, различием качества эпитаксиального [10] и объемного [11] материалов. Наблюдаемое нами уменьшение  $\eta_e$  катодолюминесценции при  $x < 0.6$  обусловлено, вероятно, снижением совершенства кристаллической решетки из-за большого рассогласования периодов решеток подложки и эпитаксиального слоя, что, естественно, не имеет места для объемных материалов из [11]. Более низкие значения  $\eta_e$  по сравнению с рассчитанными согласно (2) при  $x \sim 0.8$  связаны, по-видимому, с уменьшением отношения  $\tau_{nn}/\tau_R$  за счет имеющегося в этой области составов падения концентрации носителей заряда. Увеличение  $\eta_e$  при  $x > (0.8 \div 0.9)$  обусловлено, очевидно, изменением механизма рекомбинации, приводящим к изменению спектра катодолюминесценции [10, 11].

- [1] Берг А., Дин П. Светодиоды. М., 1979. 688 с.
- [2] Алфёров Ж. И., Гарбузов Д. З., Конников С. Г., Кошев П. С., Мишурный В. А., Румянцев В. Д., Третьяков Д. Н. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 3. С. 624–627.
- [3] Muller H.-J. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 132. N 2. P. 607–617.
- [4] Крутоголов Ю. К., Горшков В. П., Бондарь С. А., Лебедева Л. В., Стрельченко С. С. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 7. С. 1281–1286.
- [5] Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М., 1977. 368 с.
- [6] Крутоголов Ю. К., Довженко С. В., Крутоголова Л. И., Пилипенко А. В. // ЖПС. 1988. Т. 48. В. 5. С. 866–867.
- [7] Nelson R. J., Holonyak N., Jr. // J. Phys. Chem. Sol. 1976. V. 37. N 6. P. 629–637.
- [8] Pitt G. D., Vyas M. K. R., Mabbitt A. W. // Sol. St. Commun. 1974. V. 14. N 7. P. 621–625.
- [9] Auvergne D., Merle P., Methieu H. // Sol. St. Commun. 1977. V. 21. N 5. P. 437–439.
- [10] Вавилов В. С., Ермаков О. Н., Игнаткина Р. С., Сушков В. П., Чукичев М. В. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 11. С. 2089–2094.
- [11] Onton A., Lorenz M. B., Reuter W. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 9. P. 3420–3432.

Получено 11.07.1988  
Принято к печати 3.01.1989

ФТП, том 23, вып. 5, 1989

**ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ  $E_{10}$  ( $E_c$ —0.62 эВ)  
В ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА  
И НЕЙТРАЛЬНОМ ОБЪЕМЕ  $n$ -InP  
ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ И  $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯХ**

Бакин Н. Н., Брудный В. Н., Пешев В. В., Смородинов С. В.

Известно, что зарядовое состояние дефектов может оказывать влияние на вероятность разделения пар Френкеля, величину энергии миграции дефектов, высоту потенциального барьера для образования комплексов и, следовательно, на скорость накопления радиационных дефектов [1]. Так, в [2] путем сравнения спектров нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) диодов, облученных при нулевом и обратном смещении, было установлено влияние зарядового состояния на накопление центров  $E_3$  ( $E_c$ —0.33 эВ) в GaAs. Экспериментальные данные о влиянии зарядового состояния дефектов на накопление радиационных дефектов в InP в настоящее время отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось изучение накопления радиационных дефектов в InP-диодах с барьером Шоттки, облученных при нулевом и обратном напряжениях смещения. Образцы представляли собой слои  $n$ -InP, выращенные методом газотранспортной эпитаксии, с концентрацией носителей заряда  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Облучение проводилось в  $\gamma$ -контуре реактора на медленных нейтронах при интенсивности  $1.7 \cdot 10^{12} \text{ кВ/см}^2 \cdot \text{с}$ . Температура образцов при облучении находилась в пределах  $50\text{--}70^\circ\text{C}$ . Интегральный поток составлял  $D = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ кВ/см}^2$ . Облучение проводилось также электронами с  $E = 4 \text{ МэВ}$  на импульсном ускорителе при температуре  $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Плотность тока электронов в импульсе и длительность импульса составляли  $5.2 \text{ мА/см}^2$  и  $5 \text{ мкс}$  соответственно. Интенсивность облучения выбрана такой, чтобы область пространственного заряда (ОПЗ), заданная напряжением смещения, не сжималась во время импульса облучения. Интегральный поток электронов составлял  $2.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Измерения концентрации глубоких центров проводились методом НЕСГУ.

В исходных диодах наблюдалась две основные ловушки электронов  $A$  ( $E_c$ —0.37 эВ) и  $B$  ( $E_c$ —0.55 эВ), концентрации которых составляли  $1.5 \cdot 10^{14}$  и  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  соответственно (рис. 1, кривые 1, 4). После облучения  $\gamma$ -квантами наряду с другими пиками радиационного происхождения в спектрах НЕСГУ