

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ КОМПЕНСАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ GaAs

Барановский С. Д., Гельмонт Б. Л., Голубев В. Г.,
Иванов-Омский В. И., Осутин А. В.

Показано, что из анализа температурной зависимости формы линии $1s \rightarrow 2p_0$ фотовозбуждения мелких доноров, обусловленной переходом от коррелированного распределения электронов по примесям к полностью случайному, возможно определение отдельной концентрации доноров и акцепторов в GaAs.

1. В течение 20 последних лет метод фотоэлектрической спектроскопии (ФЭС) [1] широко применяется для исследования химического состава мелких примесей в полупроводниках. Суть метода состоит в исследовании линейчатого спектра фотопроводимости (ФП), соответствующего резонансному фотовозбуждению (ФВ) мелких примесей. Важным достоинством метода является его высокая чувствительность, позволяющая регистрировать спектры ФВ вплоть до концентраций примесей $\sim 10^5 \text{ см}^{-3}$.

При исследовании соединений $A^{III}B^V$ наибольшее развитие получила одна из разновидностей данного метода — фотоэлектрическая магнитная спектроскопия [2]. Приложение магнитного поля приводит к значительному сужению спектральных линий, что в сверхчистых материалах дает возможность разрешать линии ФВ доноров, энергии связи которых различаются менее чем на 10 мкэВ [3]. При изучении спектров ФВ доноров отдельное внимание уделялось анализу формы линий, так как она связана с концентрацией и степенью компенсации примесей. Зависимости формы линий от концентрации и компенсации примесей посвящен ряд экспериментальных, например [4, 5], и теоретических работ, например [6-9]. Однако до последнего времени не сообщалось об удовлетворительном совпадении численных результатов эксперимента с теоретическими расчетами. Наблюдалось лишь качественное совпадение формы линий [4, 7]. Как следствие, в рамках данного метода был затруднен количественный анализ.

Нами в [10] сообщалось о возможности определения концентрации и компенсации примесей в GaAs на основе измерения температурной зависимости формы линий ФВ доноров $1s \rightarrow 2p_0$ и сравнения результатов эксперимента с численным моделированием на ЭВМ. Настоящая публикация посвящена подробно изложению экспериментальных данных по исследованию формы линий ФВ доноров и способа извлечения отдельно концентрации доноров и акцепторов.

2. Экспериментальные измерения формы линий ФВ доноров проводились на субмиллиметровом лазерном магнитном спектрометре высокого разрешения ($\sim 0.1 \text{ мкэВ}$) по методике, описанной в [11]. Источниками излучения являлись CH_3OH - и CH_3OD -лазеры с оптической накачкой перестраиваемым CO_2 -лазером. Анализировались спектры ФП, полученные при фиксированной частоте излучения разверткой магнитного поля ($H \leq 65 \text{ кЭ}$). Температура изменялась в интервале $2 \leq T \leq 13 \text{ К}$ и контролировалась с помощью градуированного германиевого датчика, помещенного в непосредственной близости от образца. При записи спектров ФП образцы экранировались от межзонной подсветки черным полиэтиленом, помещенным в световодном тракте.

Исследовались высокочистые слои GaAs, выращенные методом газотранспортной эпитаксии, в спектрах фотовозбуждения $1s \rightarrow 2p_0$ и $1s \rightarrow 2p_{-1}$ которых отчетливо разделялись линии химически различных доноров.

3. Уширение линий ФВ доноров в GaAs обусловлено влиянием электрических полей и их градиентов, возникающих из-за наличия заряженных доноров и акцепторов на энергетические состояния нейтральных доноров [7]. Энергетическое положение и форма спектральной линии, соответствующей внутрипримесному переходу из состояния j в состояние k , описываются статистическим распределением энергий переходов

$$\varepsilon_{k,j} = \varepsilon_k - \varepsilon_j - \frac{1}{4} (Q_k - Q_j) \frac{\partial E_x}{\partial z} - [(c_{\perp}^{(k)} - c_{\perp}^{(j)}) E_{\perp}^2 - (c_x^{(k)} - c_x^{(j)}) E_x^2], \quad (1)$$

где $\varepsilon_{k,j}$ — энергии термов изолированного донора, E_x , E_{\perp} — проекции электрического поля в месте расположения нейтрального донора на направление маг-

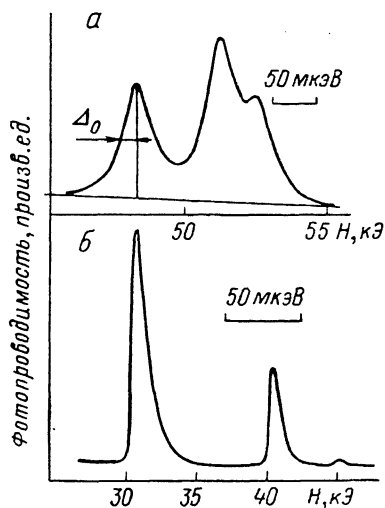


Рис. 1. Спектры фотовозбуждения мелких доноров в магнитном поле.

Образец 1. $T=4.2$ К. а — $1s \rightarrow 2p_0$, $\lambda=198.66$ мкм; б — $1s \rightarrow 2p_{-1}$, $\lambda=294.81$ мкм.

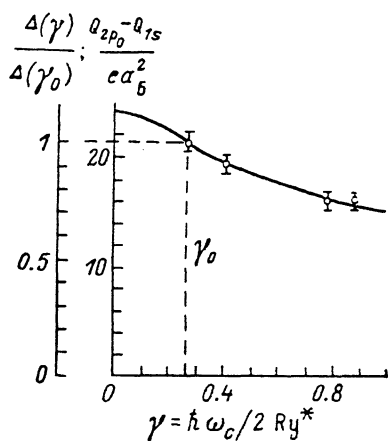


Рис. 2. Относительное изменение полуширины линий фотовозбуждения доноров $1s \rightarrow 2p_0$ в магнитном поле для образца 2 (точки) и зависимость разности квадрупольных моментов $Q_{2p_0} - Q_{1s}$ от магнитного поля (сплошная кривая [7]).

нитного поля z и перпендикулярное ему соответственно, $c_{x(\perp)}^{(j)}$ — соответствующие им поляризуемости, $Q_{k(j)}$ — квадрупольные моменты $Q_{k(j)} = e \langle \varphi_{k(j)} | (3z^2 - r^2) \varphi_{k(j)} \rangle$, где $\varphi_{k(j)}$ — волновые функции состояний, e — заряд электрона. Величины $\varepsilon_{k(j)}$, $Q_{k(j)}$, $c_{x(\perp)}^{(j)}$ зависят от приложенного магнитного поля.

Электрические поля и их градиенты в месте расположения нейтральных доноров, а следовательно, и форма линий зависят от того, каким образом расположены заряженные примеси в кристалле относительно нейтральных. В работах [7, 9, 12] обычно предполагалось случайное расположение нейтральных и заряженных примесей друг относительно друга. Однако в случае температур ниже характерного разброса уровней в примесной зоне (который при не слишком больших компенсациях равен по порядку величины кулоновской энергии взаимодействия зарядов на среднем расстоянии между примесями $e^2 N_D^{1/2} / \kappa$, N_D — концентрация доноров, κ — диэлектрическая проницаемость) должна существовать корреляция в расположении нейтральных и заряженных центров. Такие температуры ($T_0 = e^2 N_D^{1/2} / \kappa k_B \approx 6$ К при $N_D = 10^{14}$ см $^{-3}$) реализуются в эксперименте. Влияние корреляции электронов на уширение линий было исследовано в предельном случае очень сильной компенсации в нулевом магнитном

поле в работе [6] и в случае произвольной компенсации для $\gamma = \hbar\omega_c/2Ry^* \ll 1$ ($\hbar\omega_c$ — циклотронная энергия; Ry^* — эффективный ридберг) в [8]. В [13] наблюдалось значительное уширение линий переходов между возбужденными состояниями доноров в GaAs и CdTe, объясненное переходом от коррелированного к случайному распределению электронов по примесям.

4. В данной работе мы уделим основное внимание анализу формы линии ФВ доноров $1s \rightarrow 2p_0$. Форма линий $1s \rightarrow 2p_0$ в случае низких температур T близка к симметричной (рис. 1, а). Это означает, что основной причиной уширения является взаимодействие квадрупольных моментов доноров с градиентами электрических полей [второе слагаемое в уравнении (1)] [8]. Для точного расчета необходим учет и вклада квадратичного эффекта Штарка [последнее слагаемое в уравнении (1)], приводящего к асимметрии линии. Степень асимметрии экспериментально наблюдаемых линий ФВ доноров $1s \rightarrow 2p_0$, т. е. различие

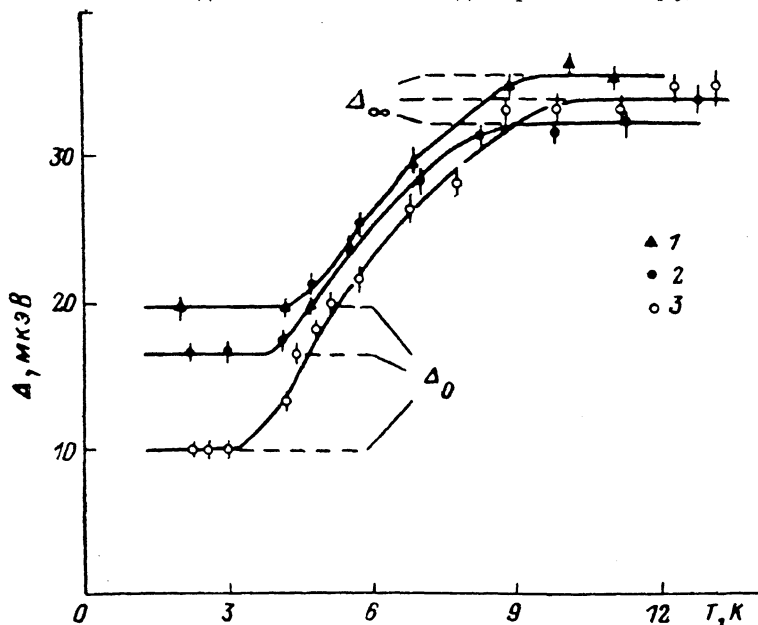


Рис. 3. Зависимость полуширины линий фотовозбуждения $1s \rightarrow 2p_0$ мелких доноров от температуры ($\lambda = 198.66$ мкм, $H \approx 50$ кЭ).

Образцы: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3. Экспериментальные точки соединены кривыми для наглядности.

полуширин линий на полувысоте слева и справа от максимума при низких температурах ($T \leq 4$ К), составляла величину не более 20 %, что значительно меньше, чем для линий перехода $1s \rightarrow 2p_{-1}$ (рис. 1, б), основной причиной уширения которых является квадратичный эффект Штарка [7]. Таким образом, в заданном магнитном поле с учетом лишь квадрупольного уширения форма спектральной линии $1s \rightarrow 2p_0$ описывается статистическим распределением величин

$$\Delta_{2p_0, 1s} = -\frac{1}{4} (Q_{2p_0} - Q_{1s}) \frac{\partial E_x}{\partial z}, \quad (2)$$

т. е. статистическим распределением компоненты $V_{zz} = \partial E_x / \partial z$ тензора вторых производных потенциала W (V_{zz}), создаваемого заряженными примесями на нейтральных донорах. Зависимость же ширины линии $1s \rightarrow 2p_0$ от магнитного поля описывается зависимостью от магнитного поля разности $Q_{2p_0} - Q_{1s}$. На рис. 2 приводится сопоставление экспериментально измеренного относительного изменения полуширины Δ_0 для образца 2 (рис. 3) и расчета $Q_{2p_0} - Q_{1s}$ из работы [7]. Удовлетворительное совпадение эксперимента и теоретического расчета является дополнительным подтверждением того, что основным в случае перехода $1s \rightarrow 2p_0$ является квадрупольное уширение. При сравнении экспери-

ментальных данных и теоретических расчетов мы будем использовать ширину (Δ) на полувысоте левого крыла линии $1s \rightarrow 2p_0$ (рис. 1, а), так как вклад уширения из-за квадратичного эффекта Штарка для нее минимален. Отметим, что в магнитных полях $\gamma \sim 1$ в сверхчистом GaAs ($N_D + N_A \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$) линии $1s \rightarrow 2p_0$ очень узкие ($< 10 \text{ мкэВ}$). Поэтому при анализе формы линии необходимо учитывать расщепление линий из-за различия g -факторов основного и возбужденного состояний. Величина расщепления в магнитных полях $\gamma \leq 1$ не превышает $\sim 3 \text{ мкэВ}$ [14].

5. В [10] сообщалось о наблюдаемой температурной зависимости полуширины линий ФВ отдельных доноров $1s \rightarrow 2p_0$. На рис. 3 представлена зависимость $\Delta(T)$ для трех образцов. При $T \leq 4 \text{ К}$ полуширина (Δ_0) минимальна и постоянна. С ростом T она увеличивается и снова достигает постоянного значения (Δ_∞). Отношение Δ_∞/Δ_0 для исследованных образцов различно. Две полки в температурной зависимости соответствуют двум видам распределения электронов по примесям — коррелированному и некоррелированному.

При коррелированном распределении электронов по примесям (в том случае, когда коэффициент компенсации $K = N_A/N_D \ll 1$) ионизованы в основном доноры, являющиеся близкими соседями акцепторов. Почти с плесе заряды сгруппированы в диполи чом порядка среднего расстояния между донорами. Создаваемое ими электрическое поле E на нейтральных донорах значительно меньше (на

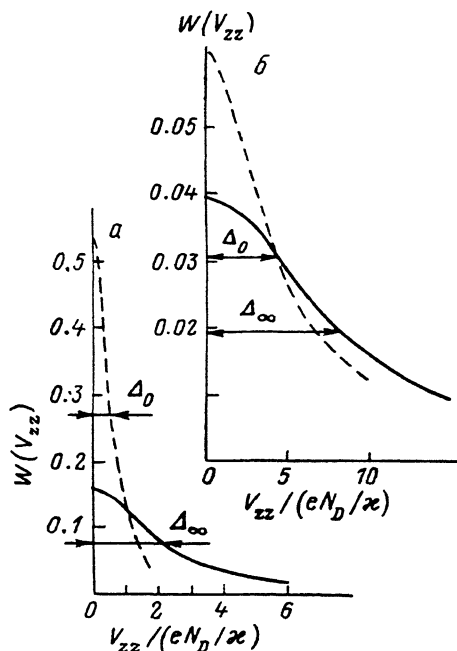


Рис. 4. Функция распределения градиентов электрических полей $W(V_{zz})$ (теоретическая форма спектральных линий).

Степень компенсации K : а — 0,2, б — 0,8. Штрихи — результат моделирования на ЭВМ для коррелированного распределения электронов по примесям. Сплошные кривые — результат работы [1] для полностью случайного распределения электронов по примесям.

фактор $K^{1/2}$ [8]) того, которое было бы при случайном распределении зарядов. В [15] было показано, что и при $K=0.5-0.7$ корреляция приводит к уменьшению характерных полей на нейтральных примесях в 4—5 раз. Тем самым температурное разрушение корреляции ведет к увеличению градиентов (приблизительно пропорционально E) и к увеличению квадратичного эффекта Штарка (пропорционально E^2), влияющих на ширину линий ФВ доноров. С ростом T увеличивается относительный вклад квадратичного эффекта Штарка по сравнению с квадрупольным членом. Это приводит к наблюдаемому в эксперименте увеличению асимметрии линий $1s \rightarrow 2p_0$.

Для низких температур $T < T_0$, когда функция распределения $W(V_{zz})$ определяется корреляцией в расположении нейтральных и заряженных примесей, теоретический расчет формы линий $1s \rightarrow 2p_0$ был проведен в работах [10, 16]. Причем для случая малых K был сделан аналитический расчет в рамках предложенной в [15] дипольной модели. Ширина линий оказалась пропорциональной $N_D K^{1/2}$.

На рис. 4 (кривые а) приведен результат расчета $W(V_{zz})$ моделированием системы на ЭВМ. Процедура моделирования описана в [16]. На рисунке, как и в [10, 16], показаны зависимости $W(V_{zz})$ только при $V_{zz} > 0$, так как полученные моделированием на ЭВМ кривые $W(V_{zz})$ близки к симметричным при всех исследованных значениях K от 0.1 до 0.9. Из сравнения результатов аналитического расчета с результатами моделирования, как указано в [10], следует, что дипольная модель неплохо описывает распределение $W(V_{zz})$ при $K \leq 0.5$.

Кривые б на рис. 4 — результат аналитического расчета в рамках модели, в которой заряды распределены случайно. Данная модель, как указывалось выше, изучалась в [7, 12], где для распределения $W(V_{xx})$ было получено выражение

$$W(V_{xx}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{V_{xx}^2 + \Gamma^2}, \quad \Gamma = 10.13 \frac{eN_D}{x} K. \quad (3)$$

Анализ теоретических расчетов, пригодных для двух предельных случаев, позволяет сделать вывод о возможности определения степени компенсации из отношения Δ_{∞}/Δ_0 . Результат анализа представлен на рис. 5, а, на котором изображена зависимость $(\Delta_{\infty}/\Delta_0)$ от K . В предельном случае малых компенсаций ($K \ll 1$) этот результат легко пояснить. Для случайного распределения электронов по примесям ширина линий $1s \rightarrow 2p_0$ зависит только от концентрации заряженных примесей $\Delta_{\infty} \sim N_D K = N_A$ [см. выражение (3)]. Для коррелированного распределения появляется дополнительная зависимость от степени компенсации при фиксированной концентрации заряженных центров $\Delta_0 \sim \sim N_D K^{1/2} = N_A K^{1/2}$. Следовательно, $\Delta_{\infty}/\Delta_0 \sim K^{-1/2}$. Для $K \leq 0.4$ эта зависимость

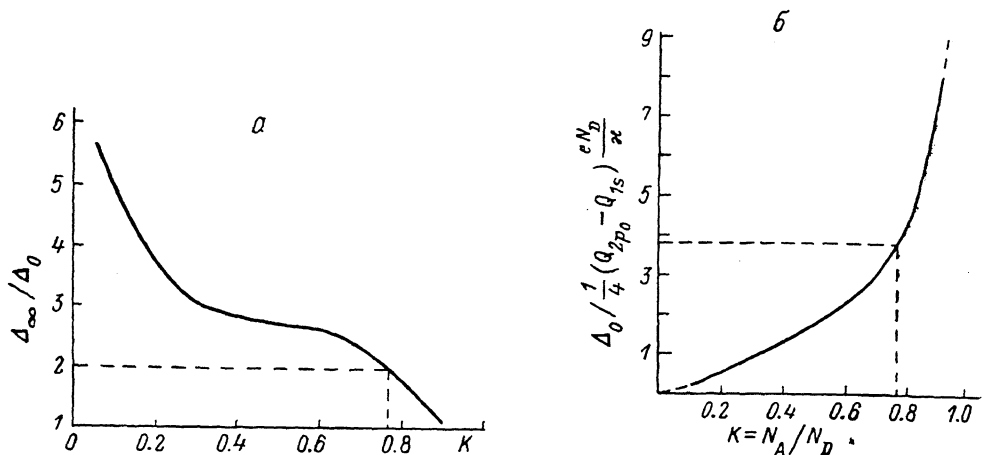


Рис. 5.

а — зависимость отношения полуширин линий для полностью случайного (Δ_{∞}) и коррелированного (Δ_0) распределений электронов по примесям от степени компенсации K . б — зависимость полуширины Δ линии фотовозбуждения $1s \rightarrow 2p_0$ мелких доноров [в единицах $\frac{1}{4} (Q_{2p_0} - Q_{1s}) \frac{eN_D}{x}$] от степени компенсации K .

совпадает с приведенной на рис. 5, а. Максимального значения Δ_{∞}/Δ_0 достигает при $K \rightarrow 0$. При $K \approx 0.9$ $\Delta_{\infty}/\Delta_0 \approx 1$. Эффект влияния корреляции уменьшается с ростом компенсации.

Из изображенных на рис. 3 зависимостей $\Delta(T)$ были определены коэффициенты компенсации для трех исследованных образцов (для образца 1 $K=0.8$, для образца 2 $K=0.77$, для образца 3 $K=0.23$).

6. После определения величины коэффициента компенсации из температурной зависимости полуширины линии $1s \rightarrow 2p_0$ возможно нахождение концентрации доноров N_D (а следовательно, и N_A) из сопоставления измеренной полуширины Δ_0 в случае $T < T_0$ с результатом численного моделирования на ЭВМ для данной степени компенсации, т. е. с полушириной теоретического контура $W(V_{xx})$. На рис. 5, б представлена зависимость полуширины (Δ_0 теор) распределения $W(V_{xx})$ в единицах $V_{xx} \frac{eN_D}{x}$ от степени компенсации K . При $K \ll 1$, как указывалось ранее, Δ_0 теор $\sim K^{1/2}$. Из анализа графика следует, что эта функциональная зависимость справедлива при малых K вплоть до $K=0.4$.

Итак, для нахождения N_D [как следует из (2)] надо подставить определенную из рис. 5, б величину Δ_0 теор в формулу

$$\Delta_0 \text{ вкл} = \Delta_0 \text{ теор} \frac{eN_D}{x} \frac{1}{4} (Q_{2p_0} - Q_{1s}). \quad (4)$$

7. На примере образца 2 поясним процедуру нахождения K , N_D и N_A . Из зависимости $\Delta(T)$ определяем $\Delta_\infty/\Delta_0=2$. По графику зависимости (Δ_∞/Δ_0) от K находим $K_2=0.77$. При данном K из графика $\Delta_0(K)$ получаем $\Delta_0=3.6$ [в единицах $\frac{eN_D}{x} \frac{1}{4}(Q_{2p_0} - Q_{1s})$]. Для магнитного поля $H=50$ кЭ, в котором находится линия $1s \rightarrow 2p_0$ ($\lambda=198$ мкм), величина $Q_{2p_0}-Q_{1s}=16.5$ (в единицах ea_0^2). Далее, используя формулу (4), находим $N_D=8.9 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ и $N_A=N_D K=$
 $=6.9 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$. Данные, полученные по измерению температурной зависимости эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау: $N_D=1.64 \cdot 10^{14}$ и $N_A=1.47 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$, $K=0.9$. Совпадение результатов удовлетворительное.

Отметим, что способ спектроскопического определения концентрации и компенсации мелких доноров применим и для образцов GaAs с суммарной концентрацией примесей ниже 10^{14} см $^{-3}$, т. е. в том случае, когда очень большая величина сопротивления образцов не позволяет производить измерения эффекта Холла. Трудностей изготовления контактов можно избежать, измеряя спектры фотовозбуждения доноров бесконтактным методом [17].

Таким образом, метод ФЭС, обладающий уникальной чувствительностью, недоступной для других методов, в том случае, когда форма линий ФВ примесей в основном обусловлена влиянием электрических полей и их градиентов, позволяет не только проводить химический анализ примесей, но и определять их раздельную концентрацию. При известной общей концентрации по отношению интенсивностей линий в спектрах можно определить относительное содержание химически различных примесей в исследуемых образцах.

Список литературы

- [1] Kogan Sh. M., Lifshits T. M. // Phys. St. Sol. (a). 1977. V. 39. N 1. P. 11—39.
- [2] Armistead C. J., Knowles P., Najda S. P., Stradling R. A. // J. Phys. C. Sol. St. Phys. 1984. V. 17. N 35. P. 6415—6434.
- [3] Голубев В. Г., Жилиев Ю. В., Иванов-Омский В. И., Маркарян Г. Р., Осутин А. В., Челноков В. Е. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 10. С. 1771—1777.
- [4] Korn P. M., Larsen D. M. // Sol. St. Commun. 1973. V. 13. P. 807.
- [5] Берман Л. В., Коган Ш. М. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 9. С. 1537—1554.
- [6] Кальфа А. А., Коган Ш. М. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 11. С. 2175—2180.
- [7] Larsen D. M. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 2. P. 535—552.
- [8] Коган Ш. М., Нгуен Ван Лиен // ФТП. 1981. Т. 15. В. 1. С. 44—45.
- [9] Larsen D. M. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 4. P. 1681—1691.
- [10] Барановский С. Д., Гельмонт Б. Л., Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Осутин А. В. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46. В. 10. С. 405—407.
- [11] Голубев В. Г., Гореленок А. Т., Иванов-Омский В. И., Минервин И. Г., Осутин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. В. 2. С. 282—285.
- [12] Кальфа А. А., Коган Ш. М. // ФТТ. 1971. Т. 13. В. 7. С. 1973—1980.
- [13] Golka J., Trylski J., Skolnik M. S., Stradling R. A., Couder Y. // Sol. St. Commun. 1977. V. 22. P. 623—626.
- [14] Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Осутин А. В., Поляков Д. Г. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 1. С. 30—36.
- [15] Коган Ш. М., Нгуен Ван Лиен, Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. В. 5. С. 1933—1944.
- [16] Барановский С. Д., Гельмонт Б. Л., Андрада е Сильва Е. А., Да Кунья Лима И. К. // ФТП. Т. 22. В. 9. С. 1585—1589.
- [17] Андреев Б. А., Герштейн Л. И., Иковников В. Б., Шмагин В. Б. // ПТЭ. 1985. № 3. С. 172—174.

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

Получена 28.03.1989
 Принята к печати 5.04.1989