

Особенности определения концентраций мелких примесей в полупроводниках из анализа спектров краевой люминесценции

© К.Д. Глинчук[¶], А.В. Прохорович

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 4 июня 2002 г. Принята к печати 18 июня 2002 г.)

Приведены аналитические выражения для нормированных низкотемпературных ($T = 1.8\text{--}4.2\text{ К}$) интенсивностей полос люминесценции, обусловленных рекомбинацией свободных электронов на мелких акцепторах, свободных дырок на мелких донорах, а также электронными переходами в донорно-акцепторных парах и связанных экситонах. Проанализированы различные возможности их использования для определения изменений концентраций мелких акцепторов и доноров при внешних воздействиях F . Проведено сравнение теоретических и используемых на опыте зависимостей нормированных низкотемпературных интенсивностей полос примесной, межпримесной и экситонной люминесценции от величины F .

1. Введение

Известно, что в низкотемпературном спектре красной люминесценции полупроводников (энергия испускаемых фотонов $h\nu$) наблюдается ряд интенсивных полос (рис. 1). Они обусловлены (см., например, [1]): а) излучательной рекомбинацией свободных электронов на мелких нейтральных акцепторах A^0 (интенсивность I_{eA^0}), свободных дырок на мелких нейтральных донорах D^0 (интенсивность I_{hD^0}) и свободных электронов и дырок (интенсивность I_{eh}); б) излучательным переходом электронов с доноров D^0 на акцепторы A^0 (интенсивность $I_{D^0A^0}$); в) излучательной аннигиляцией как свободных экситонов X (интенсивность I_X), так и связанных на нейтральных акцепторах, а также на ионизованных и нейтральных донорах экситонов (A^0X , D^+X и D^0X), соответствующие интенсивности I_{A^0X} , I_{D^+X} и I_{D^0X} .

Анализ отношений интенсивностей указанных краевых полос люминесценции полупроводников широко используется для определения в них концентраций мелких акцепторов N_A и доноров N_D и их изменений при различных внешних воздействиях F (см., например, [2] и соответствующие ссылки в ней, а также [3,4]). Однако использование этого метода для определения N_A и N_D и их изменений требует детального анализа его корректности. Ранее [2] такой анализ был проведен для полупроводников, содержащих изолированные акцепторы и доноры (на них возможны переходы только свободных электронов и дырок) (рис. 1). Очевидно, он справедлив для элементарных полупроводников типа германий и кремний, в которых концентрации мелких акцепторов и доноров обычно невелики. В полупроводниках $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ концентрации мелких акцепторов и доноров достаточно велики, поэтому их значительная часть связана в донорно-акцепторные пары (их концентрация N_{DA}).

В данной работе проведено обобщение полученных в [2] результатов на полупроводники, содержащие достаточно высокие концентрации мелких акцепторов и

доноров, вследствие чего между ними возможны интенсивные межпримесные переходы (рис. 1). Мы приведем соотношения для нормированных низкотемпературных интенсивностей полос в краевом спектре люминесценции, позволяющие определять изменения концентраций мелких акцепторов и доноров при варьировании внешних воздействий.

2. Основные предположения теории

1) Мы будем рассматривать полупроводники, содержащие мелкие акцепторы A и доноры D . С одной стороны, на акцепторы и доноры возможны переходы свободных электронов и дырок, а с другой — между ними возможны межпримесные переходы электронов с доноров на акцепторы (они представляют собой донорно-акцепторные пары DA) (рис. 1). Свободные экситоны X могут связываться одним из компонентов донорно-акцепторной пары, образуя экситонно-примесные комплексы.¹ Кроме того, полупроводник может содержать иные дефекты, которые в той или иной степени (по сравнению с акцепторами и донорами) влияют на скорость рекомбинации неравновесных электронов и дырок (в частности, на концентрации фотоэлектронов и фотодырок [5]).

2) Пусть в полупроводнике происходит равномерная по объему генерация избыточных носителей тока — электронов и дырок. Считаем, что он находится при низких температурах ($T = 1.8\text{--}4.2\text{ К}$). При указанных температурах, во-первых, отсутствуют процессы термической ионизации акцепторов и доноров и теплового разрушения экситонов, во-вторых, проводимость полупроводника вследствие деионизации примесей определяется избыточными электронами и дырками.

3) Известно, что в донорно-акцепторных парах, свободных и связанных экситонах могут иметь место не

¹ Предполагается, что боровский радиус связанных экситонов A^0X , D^+X и D^0X существенно меньше расстояния между компонентами донорно-акцепторной пары.

[¶] E-mail: ria@isp.kiev.ua
Факс: (044) 2653337

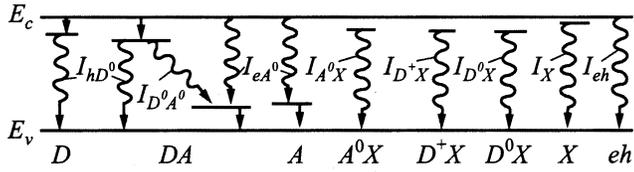


Рис. 1. Излучательные переходы в связанных (A^0X , D^+X и D^0X) и свободных (X) экситонах, на изолированные доноры D и акцепторы A , в донорно-акцепторных парах DA , а также в парах (свободный электрон)–(свободная дырка) (eh).

только излучательные, но и безызлучательные электронные переходы (типа оже-переходов) [5–10]. В дальнейшем предполагается, что оже-рекомбинация донорно-акцепторных пар DA и связанных экситонов не играет существенной роли. Имеются в виду DA пары с относительно большим расстоянием между их компонентами [5,6]; не слишком большие концентрации избыточных носителей заряда δn , δp и концентрация DA пар N_{DA} [5,6]; экситоны, связанные на мелких акцепторах и донорах в прямозонных полупроводниках, например в GaAs [6,8]. В этом случае переходы $e \rightarrow A^0$, $h \rightarrow D^0$ и $D^0 \rightarrow A^0$ в донорно-акцепторных парах и аннигиляция связанных экситонов происходят в основном с испусканием фотонов (рис. 1).²

3. Соотношения для определения концентраций мелких акцепторов и доноров в различных зарядовых состояниях

Очевидно, при низких температурах (см. разд. 2) изменения в единицу времени концентраций нейтральных акцепторов N_{A^0} и доноров N_{D^0} определяются следующими уравнениями баланса:

$$\frac{dN_{A^0}}{dt} = c_{pA}^-(N_A - N_{A^0})\delta p - c_{nA}^0 N_{A^0} \delta n - c_n^* N_{D^0} N_{A^0} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{dN_{D^0}}{dt} = c_{nD}^+(N_D - N_{D^0})\delta n - c_{pD}^0 N_{D^0} \delta p - c_n^* N_{D^0} N_{A^0} = 0. \quad (2)$$

Здесь $N_A - N_{A^0} = N_{A^-}$ и $N_D - N_{D^0} = N_{D^+}$ — концентрации ионизованных акцепторов и доноров; δp и δn — концентрации избыточных дырок и электронов; c_{pA}^- и c_{pD}^0 — коэффициенты захвата дырок ионизованными акцепторами и нейтральными донорами; c_{nA}^0 и c_{nD}^+ — то же для электронов, захваченных нейтральными акцепторами или ионизованными донорами, c_n^* — коэффициент межпримесной рекомбинации. Величина c_n^* существенно зависит от расстояния между акцептором и донором, т. е. значительно отличается для донорно-акцепторных пар

² В прямозонных полупроводниках (в частности, в CdS) квантовый выход люминесценции, обусловленной аннигиляцией экситонов, связанных с мелкими донорами и акцепторами, близок к 1 [6,8].

различного радиуса [5,6]. Поэтому под величиной c_n^* мы понимаем ее среднее значение.

При записи соотношений (1), (2) учтено, что аннигиляция экситонно-примесных комплексов A^0X , D^+X и D^0X (при пренебрежении оже-процессами в них) сопровождается появлением изолированных акцепторов A^0 и доноров D^+ , D^0 [11,12]. Тогда процессы аннигиляции связанных экситонов не изменяют величин N_{A^0} , N_{D^+} и N_{D^0} , т. е. последние определяются лишь переходами электронов и дырок на нейтральные и ионизованные акцепторы и доноры. Выражения (1), (2) справедливы, если скорость генерации светом пар электрон–дырка (eh) не равна 0.

Простое преобразование уравнений (1) и (2) дает возможность получить квадратные уравнения относительно N_{A^0} , N_{D^+} и N_{D^0} . Их решения позволяют найти стационарные концентрации нейтральных акцепторов, ионизованных и нейтральных доноров при различных соотношениях между величинами

$$c_{nD}^+ N_D \delta n = b \quad \text{и} \quad c_{pA}^- N_A \delta p = d,$$

$$c_n^*(b + d) = a^* \quad \text{и} \quad (c_{nA}^0 \delta n + c_{pA}^- \delta p)(c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p) = a. \quad (2a)$$

4. Интенсивности полос в спектре краевой люминесценции

Несомненно, в указанных выше условиях (см. разд. 2) интенсивности полос краевой люминесценции (рис. 1) определяются соотношениями [12]:

$$I_{eA^0} = c_{nA}^0 N_{A^0} \delta n, \quad I_{hd^0} = c_{pD}^0 N_{D^0} \delta p,$$

$$I_{D^0A^0} = c_n^* N_{D^0} N_{A^0}, \quad (3)$$

$$I_{eh} = c \delta n \delta p, \quad I_X = \alpha_X n_X, \quad (4)$$

$$I_{A^0X} = \alpha_{A^0X} n_{A^0X} = b_{A^0X} N_{A^0} n_X, \quad (5)$$

$$I_{D^+X} = \alpha_{D^+X} n_{D^+X} = b_{D^+X} N_{D^+} n_X, \quad (6)$$

$$I_{D^0X} = \alpha_{D^0X} n_{D^0X} = b_{D^0X} N_{D^0} n_X, \quad (7)$$

где

$$n_X = \frac{b_X \delta n \delta p}{\alpha_X + b_{A^0X} N_{A^0} + b_{D^+X} N_{D^+} + b_{D^0X} N_{D^0}}, \quad (8)$$

n_X , n_{A^0X} , n_{D^+X} , n_{D^0X} — концентрации свободных и связанных на экситонно-примесных комплексах экситонов; c — коэффициент прямой излучательной рекомбинации свободных электронов и дырок; α_X , α_{A^0X} , α_{D^+X} и α_{D^0X} — вероятности излучательной аннигиляции свободных, а также связанных на нейтральных акцепторах, ионизованных и нейтральных донорах экситонов, а b_X , b_{A^0X} , b_{D^+X} и b_{D^0X} — вероятности связывания электронно-дырочной пары в свободный экситон, а также свободных экситонов с нейтральными акцепторами, ионизованными и нейтральными донорами.

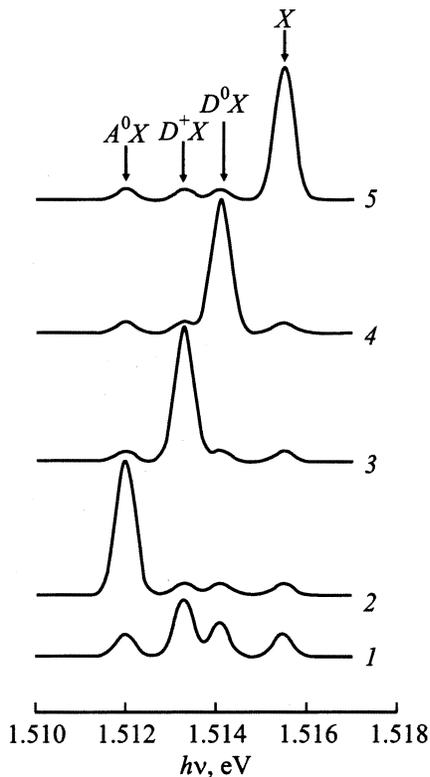


Рис. 2. Расчетные спектры экситонной люминесценции GaAs ($T = 4.2\text{ K}$). При расчете приняты отношения для интенсивностей $I_{A^0X} : I_{D^+X} : I_{D^0X} : I_X : I = 2 : 5 : 3 : 2$, 2 — 12 : 1 : 1 : 1, 3 — 1 : 12 : 1 : 1, 4 — 1 : 1 : 12 : 1, 5 — 1 : 1 : 1 : 12. Из этого следует [см. выражение (9)], что $n_X \sim f(\delta n \delta p, N_{A^0}, N_{D^+}, N_{D^0})$ (1), $\delta n \delta p / N_{A^0}$ (2), $\delta n \delta p / N_{D^+}$ (3), $\delta n \delta p / N_{D^0}$ (4) и $\delta n \delta p$ (5).

При записи соотношений для интенсивностей (5)–(7) и для n_X (8) предполагается, что лишь небольшое число акцепторов и доноров связаны с экситонами, т.е. $n_{A^0X} \ll N_{A^0}$, $n_{D^+X} \ll N_{D^+}$ и $n_{D^0X} \ll N_{D^0}$. Это является одним из основных условий применимости рассматриваемого метода [2].

Очевидно, приведенные соотношения (3)–(7) позволяют при известных величинах N_{A^0} , N_{D^+} и N_{D^0} [см. уравнения (1) и (2)] найти нормированные интенсивности полос краевой люминесценции, прямо связанные с концентрациями N_A либо N_D .

Отношение интенсивностей полос в экситонном спектре люминесценции, как следует из (4)–(7), определяется выражением

$$I_{A^0X} : I_{D^+X} : I_{D^0X} : I_X = b_{A^0X} N_{A^0} : b_{D^+X} N_{D^+} : b_{D^0X} N_{D^0} : \alpha_X. \quad (9)$$

Из выражений (8) и (9) видно, что вид спектра экситонной люминесценции позволяет судить о соотношении между рекомбинационными характеристиками свободных экситонов в правой части (9), т.е. об относительной роли в величине n_X различных каналов аннигиляции свободных экситонов, в частности о доминирующем механизме их рекомбинации (см. рис. 2).

5. Теоретические соотношения для нормированных интенсивностей полос в спектре краевой люминесценции

Далее мы рассмотрим наиболее „удобные“ (не зависящие от скорости генерации пар электрон–дырка), вытекающие из выражений (3)–(7) соотношения для нормированных интенсивностей примесной, межпримесной и экситонной люминесценции. Они позволяют прямо определять (без параллельных измерений величин δn и δp) изменения концентраций мелких акцепторов и доноров при варьировании величины внешнего воздействия F . Изменения концентраций будут получены из анализа люкс-яркостных характеристик краевых полос люминесценции. Очевидно, обсуждаемые нормированные интенсивности являются удобными, если люкс-яркостные характеристики соответствующих полос в спектре совпадают.

Теоретическое рассмотрение „удобных“ нормированных интенсивностей краевых полос люминесценции мы проведем для предельных случаев низких и высоких значений δn и δp . Мы покажем, что „удобный“ вид нормированных интенсивностей полос примесной, межпримесной и экситонной люминесценции может наблюдаться лишь при определенных соотношениях между величинами $b = c_{nD}^+ N_D \delta n$ и $d = c_{pA}^- N_A \delta p$:

$$b \gg d, \quad b \simeq d \quad \text{и} \quad b \ll d.$$

Кроме того, он может наблюдаться при весьма вероятных соотношениях между величинами

$$c_{nD}^+ \delta n \gg c_{pD}^0 \delta p, \quad c_{pA}^- \delta p \gg c_{nA}^0 \delta n,$$

а также, если отношение $\delta p / \delta n$ не зависит от внешнего воздействия F и скорости генерации пар электрон–дырка L [2]. О выполнении указанных соотношений (предполагается, что они сохраняются при изменении L и F), а также о выполнении соотношения $\delta p / \delta n \neq f(L)$ свидетельствует наблюдаемый вид люкс-яркостных характеристик полос краевой люминесценции (см. далее разд. 7). В то же время проверка выполнения соотношения $\delta p / \delta n \neq f(F)$ возможна лишь при высоких δp и δn (см. разд. 7). Однако не исключено, что в полупроводнике, содержащем донорно-акцепторные пары, $\delta p / \delta n = f(F)$ при низких δp и δn , но их отношение не зависит от F при высоких δp и δn [5]. Поэтому в дальнейшем при рассмотрении „удобных“ нормированных интенсивностей краевых полос люминесценции, обусловленных выполнением соотношения $\delta p / \delta n \neq f(F)$, мы остановимся лишь на случае высоких скоростей генерации L , т.е. больших величинах δp и δn .

При определении удобных нормированных интенсивностей краевых полос люминесценции для простоты мы не будем детализировать вид зависимости концентраций свободных экситонов от их рекомбинационных характеристик. Несомненно, такая детализация возможна лишь,

если в определении величины n_X доминирующую роль играет один из механизмов рекомбинации свободных экситонов, в частности, если

$$\alpha_X \gg b_{A^0X}N_{A^0} + b_{D^+X}N_{D^+} + b_{D^0X}N_{D^0},$$

тогда $n_X \propto \delta n \delta p$, или

$$b_{A^0X}N_{A^0} \gg \alpha_X + b_{D^+X}N_{D^+} + b_{D^0X}N_{D^0},$$

тогда $n_X \propto \delta n \delta p / N_{A^0}$, либо

$$b_{D^0X}N_{D^0} \gg \alpha_X + b_{A^0X}N_{A^0} + b_{D^+X}N_{D^+},$$

тогда $n_X \propto \delta n \delta p / N_{D^0}$ [см. соотношение (8)]. Как отмечалось выше (см. разд. 4), о роли различных каналов аннигиляции свободных экситонов в определении величины n_X , т.е. о виде зависимости концентрации свободных экситонов от их рекомбинационных характеристик, можно судить из анализа спектров экситонной люминесценции (рис. 2). Очевидно, что указанная детализация вида зависимости n_X от $\delta n \delta p$, N_{A^0} , N_{D^+} и N_{D^0} может существенно увеличить число удобных (для определения изменений N_A и N_D при варьировании внешнего воздействия F) соотношений нормированных интенсивностей краевых полос люминесценции. Последние легко найти из приведенных далее выражений для интенсивностей краевых полос люминесценции и концентраций акцепторов и доноров в различных зарядовых состояниях.

5.1. Низкие концентрации избыточных носителей тока δn и δp

При низких концентрациях δp и δn выполняется неравенство $c_n^*(b+d) \gg a$ [см. (2a)]. В этом случае весьма вероятно, что в спектре примесной люминесценции доминирует полоса, обусловленная межпримесными переходами, т.е. $I_{D^0A^0} \gg I_{eA^0}$, I_{hD^0} (см. далее).

5.1.1. $b = c_{nD}^+ N_D \delta n \gg d = c_{pA}^- N_A \delta p$. В рассматриваемых условиях из уравнений (1) и (2) вытекает, что

$$N_{A^0} = \frac{c_{pA}^- \delta p}{c_n^* \varphi_{D^0} N_D} N_A \ll N_A,$$

$$N_{D^+} = \frac{c_{pA}^- N_A + c_{pD}^0 N_D}{c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p} \delta p, \quad N_{D^0} \simeq \varphi_{D^0} N_D, \quad (10)$$

где, если $c_{pA}^- N_A \gg c_{pD}^0 N_D$, то $c_{nD}^+ \delta n \gg c_{pD}^0 \delta p$;

$$c_{pA}^- N_A \delta p / (c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p) \ll N_D,$$

а $\varphi_{D^0} = c_{nD}^+ \delta n / (c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p)$ — вероятность заполнения донора электроном при низком темпе межпримесных переходов [$c_n^* N_{A^0} \ll c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p$, см. уравнение (2)].

При указанном соотношении между величинами b и d , как следует из неравенства $c_n^* b \gg a$ [см. (2a)] и выражений (3) и (10),

$$c_n^* \varphi_{D^0} N_D \gg c_{pA}^- \delta p + c_{nA}^0 \delta n, \quad I_{D^0A^0} = c_{pA}^- N_A \delta p,$$

$$I_{D^0A^0} / I_{eA^0} = c_n^* N_{D^0} / c_{nA}^0 \delta n = c_n^* \varphi_{D^0} N_D / c_{nA}^0 \delta n \gg 1,$$

$$I_{D^0A^0} / I_{hD^0} = c_n^* N_{A^0} / c_{pD}^0 \delta p = c_{pA}^- N_A / c_{pD}^0 \varphi_{D^0} N_D.$$

При этом, по-видимому, $I_{D^0A^0} \gg I_{hD^0}$, ибо следует ожидать, что $c_{pA}^- N_A \gg c_{pD}^0 N_D$ вследствие значительного отличия коэффициентов $c_{pA}^- \gg c_{pD}^0$ [2]. Выполнение этого неравенства весьма вероятно даже при $N_A < N_D$.

Если выполняется весьма вероятное неравенство $c_{nD}^+ \delta n \gg c_{pD}^0 \delta p$, т.е. $\varphi_{D^0} \simeq 1$, то $N_{A^0} \propto N_A \delta p / N_D$, $N_{D^+} \propto f(N_A, N_D) \delta p / \delta n$, а $N_{D^0} \simeq N_D$. В этом случае, как следует из выражений (3) и (5)–(7),

$$I_{eA^0} \propto \frac{N_A}{N_D} \delta p \delta n, \quad I_{hD^0} \propto N_D \delta p, \quad I_{D^0A^0} \propto N_A \delta p, \quad (11)$$

$$I_{A^0X} \propto \frac{N_A}{N_D} n_X \delta p,$$

$$I_{D^+X} \propto \frac{c_{pA}^- N_A + c_{pD}^0 N_D}{c_{nD}^+ \delta n} n_X \delta p, \quad I_{D^0X} \propto N_D n_X. \quad (12)$$

Поэтому для определения изменений N_A и N_D при варьировании внешнего воздействия F могут быть использованы следующие отношения нормированных интенсивностей полос примесной, межпримесной и экситонной люминесценции:

$$\frac{I_{D^0A^0}}{I_{hD^0}}, \frac{I_{eA^0}}{I_{eh}} \propto \frac{N_A}{N_D}; \quad (13)$$

$$\frac{I_{D^0X}}{I_X} \propto N_D. \quad (14)$$

Здесь использование „удобных“ нормированных интенсивностей примесной и межпримесной люминесценции позволяет найти изменение соотношения между N_A и N_D с изменением F , а использование экситонной люминесценции найти N_D в зависимости от F , а также найти зависимость N_A от величины внешнего воздействия F .

5.1.2. $b = c_{nD}^+ N_D \delta n \simeq d = c_{pA}^- N_A \delta p$ ($|b-d| \ll b, d$). В этом случае из уравнений (1) и (2) следует, что

$$N_{A^0} = \left(\beta \frac{c_{pA}^- \delta p}{c_n^* N_A} \right)^{1/2} N_A \ll N_A, \quad N_{D^+} \simeq N_D,$$

$$N_{D^0} = \left(\beta^{-1} \frac{c_{nD}^+ \delta n}{c_n^* N_D} \right)^{1/2} N_D \ll N_D, \quad (15)$$

где

$$\beta = (c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p) / (c_{pA}^- \delta p + c_{nA}^0 \delta n).$$

Тогда из неравенства $c_n^*(b+d) \gg a$ [см. (2a)] и выражений (3), (6) и (15) легко показать, что

$$\begin{aligned} I_{D^0A^0} &= c_{nD}^+ N_D \delta n \\ &= c_{pA}^- N_A \delta p \gg I_{eA^0}, I_{hD^0}; \quad I_{D^+X} \propto N_D n_X, \\ I_{eA^0}/I_{hD^0} &\propto \beta \delta n / \delta p, \quad I_{A^0X}/I_{D^0X} \propto \beta. \end{aligned}$$

Если соотношение $b \simeq d$ не нарушается при изменении скорости генерации L и внешнего воздействия F , т.е. $\delta p / \delta n \neq f(L)$ [тогда $\beta \neq f(L)$], и $N_D(F) \delta n(F) \propto N_A(F) \delta p(F)$ (последнее, строго говоря, маловероятно), то здесь при любых β возможно использовать лишь следующее удобное отношение нормированных интенсивностей люминесценции (оно позволяет определить изменение N_D с F):

$$\frac{I_{D^+X}}{I_X} \propto N_D. \quad (16)$$

Если же $\beta \propto \delta n / \delta p$ (очевидно, $\delta n / \delta p \propto N_A / N_D$, см. выше), т.е. $c_{nD}^+ \delta n \gg c_{pD}^0 \delta p$ и $c_{pA}^- \delta p \gg c_{nA}^0 \delta n$, то для определения изменений N_A / N_D при вариации F могут быть использованы соотношения

$$\frac{I_{eA^0}}{I_{hD^0}} \propto \left(\frac{N_A}{N_D} \right)^2, \quad (17)$$

$$\frac{I_{A^0X}}{I_{D^0X}} \propto \frac{N_A}{N_D}. \quad (18)$$

5.1.3. $d = c_{pA}^- N_A \delta p \gg b = c_{nD}^+ N_D \delta n$. В этом случае из уравнений (1) и (2) вытекает, что

$$\begin{aligned} N_{A^0} &\simeq \varphi_{A^0} N_A, \quad N_{D^+} \simeq N_D, \\ N_{D^0} &= \frac{c_{nD}^+ \delta n}{c_n^* \varphi_{A^0} N_A} N_D \ll N_D, \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\varphi_{A^0} = \frac{c_{pA}^- \delta p}{c_{pA}^- \delta p + c_{nA}^0 \delta n}$$

— вероятность заполнения акцептора дыркой при низком темпе межпримесных переходов [$c_n^* N_{D^0} \ll c_{pA}^- \delta p + c_{nA}^0 \delta n$, см. уравнение (1)].

При рассматриваемом соотношении между величинами d и b , как следует из неравенства $c_n^* d \gg a$ [см. (2a)] и выражений (3), (6) и (19) имеем:

$$\begin{aligned} c_n^* \varphi_{A^0} N_A &\gg c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p, \\ I_{D^0A^0} &= c_{nD}^+ N_D \delta n, \quad I_{D^+X} = b_{D^+X} N_D n_X, \\ I_{D^0A^0}/I_{hD^0} &= c_n^* N_{A^0} / c_{pD}^0 \delta p = c_n^* \varphi_{A^0} N_A / c_{pD}^0 \delta p \gg 1, \\ I_{D^0A^0}/I_{eA^0} &= c_n^* N_{D^0} / c_{nA}^0 \delta n = c_{nD}^+ N_D / c_{nA}^0 \varphi_{A^0} N_A. \end{aligned}$$

При этом, по-видимому, $I_{D^0A^0} \gg I_{eA^0}$, ибо следует ожидать, что $c_{nD}^+ N_D \gg c_{nA}^0 N_A$ вследствие значительного отличия коэффициентов $c_{nD}^+ \gg c_{nA}^0$ [2]. Выполнение этого неравенства весьма вероятно даже при $N_D < N_A$.

Если выполняется весьма вероятное неравенство $c_{pA}^- \delta p \gg c_{nA}^0 \delta n$, т.е. $\varphi_{A^0} \simeq 1$, то $N_{A^0} \simeq N_A$, а $N_{D^0} \propto N_D \delta n / N_A$. В этом случае из выражений (3) и (5)–(7) следует, что

$$I_{eA^0} \propto N_A \delta n, \quad I_{hD^0} \propto \frac{N_D}{N_A} \delta n \delta p, \quad I_{D^0A^0} \propto N_D \delta n, \quad (20)$$

$$I_{A^0X} \propto N_A n_X, \quad I_{D^+X} \propto N_D n_X, \quad I_{D^0X} \propto \frac{N_D}{N_A} n_X \delta n. \quad (21)$$

Здесь для определения изменений N_A и N_D при варьировании F помимо соотношения (16) могут быть использованы следующие отношения нормированных интенсивностей примесной, межпримесной и экситонной люминесценции:

$$\frac{I_{D^0A^0}}{I_{eA^0}} \propto \frac{I_{hD^0}}{I_{eh}} \propto \frac{N_D}{N_A}, \quad (22)$$

$$\frac{I_{A^0X}}{I_X} \propto N_A, \quad (23)$$

$$\frac{I_{A^0X}}{I_{D^+X}} \propto \frac{N_A}{N_D}. \quad (24)$$

В рассматриваемых условиях использование нормированной к I_X интенсивности I_{A^0X} позволяет прямо найти изменения N_A в зависимости от F . Остальные интенсивности полос люминесценции позволяют найти зависимости как соотношения между N_D и N_A , так и зависимость N_D от F .

5.2. Высокие концентрации избыточных носителей тока δn и δp

При высоких значениях δp и δn выполняется соотношение $a \gg c_n^*(b+d)$ [см. (2a)], т.е. в спектре примесной люминесценции доминируют полосы, обусловленные переходами свободных носителей тока ($I_{eA^0}, I_{hD^0} \gg I_{D^0A^0}$). В этом случае концентрации N_{A^0} , N_{D^+} и N_{D^0} не зависят от соотношений между величинами $c_{nD}^+ N_D \delta n$ и $c_{pA}^- N_A \delta p$, а также от скорости межпримесных переходов и, как следует из уравнений (1) и (2), определяются выражениями

$$\begin{aligned} N_{A^0} &= \frac{c_{pA}^- \delta p}{c_{pA}^- \delta p + c_{nA}^0 \delta n} N_A, \quad N_{D^+} = \frac{c_{pD}^0 \delta p}{c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p} N_D, \\ N_{D^0} &= \frac{c_{nD}^+ \delta n}{c_{nD}^+ \delta n + c_{pD}^0 \delta p} N_D. \end{aligned} \quad (25)$$

Если

$$c_{pA}^- \delta p \gg c_{nA}^0 \delta n \quad \text{и} \quad c_{nD}^+ \delta n \gg c_{pD}^0 \delta p,$$

то

$$N_{A^0} \simeq N_A, \quad N_{D^+} \propto N_D \delta p / \delta n, \quad N_{D^0} \propto N_D.$$

Тогда, как следует из выражений (3) и (5)–(7),

$$I_{eA^0} \propto N_A \delta n, \quad I_{hD^0} \propto N_D \delta p, \quad I_{D^0A^0} = c_n^* N_D N_A, \quad (26)$$

$$I_{A^0X} \propto N_A n_X, \quad I_{D^+X} \propto N_D n_X \delta p / \delta n, \quad I_{D^0X} \propto N_D n_X. \quad (27)$$

Очевидно, в этом случае для определения изменений N_A и N_D в зависимости от величины внешнего воздействия F могут быть использованы соотношения (14), (18) и (23).

Если же отношение $\delta p / \delta n$ не зависит от скорости генерации электронно-дырочных пар и внешних воздействий, то $N_{A^0} \propto N_A$, а $N_{D^+} \propto N_{D^0} \propto N_D$. Тогда из (3) и (5)–(7) следует, что I_{eA^0} , I_{hD^0} , $I_{D^0A^0}$, I_{A^0X} определяются выражениями (26), (27) и

$$I_{D^+X} \propto I_{D^0X} \propto N_D n_X, \quad I_X \propto n_X, \quad (28)$$

где, как следует из (8), $n_X \propto \delta n \delta p / f(N_A, N_D)$.

Несомненно, в этом случае соотношения (14), (16), (18), (23) и (24), а также следующее:

$$\frac{I_{eA^0}}{I_{hD^0}} \propto \frac{N_A}{N_D} \quad (29)$$

описывают „удобные“ нормированные интенсивности люминесценции, позволяющие найти изменения N_A , N_D и N_A/N_D в зависимости от F . Выражения (25) справедливы (очевидно, при любых a , т.е. значениях δp и δn) и для изолированных акцепторов и доноров (для них $c_n^* = 0$, см. рис. 1) [2]. Поэтому в полупроводниках, содержащих изолированные акцепторы и доноры, для определения зависимостей N_A и N_D от F также можно использовать (при выполнении соответствующих критериев) соотношения (14), (16), (18), (23), (24) и (29).

6. Сравнение с экспериментом

В работах [3,4] при анализе изменений интенсивностей низкотемпературной ($T = 4.2$ К) люминесценции в спектре краевого излучения в зависимости от величины внешнего воздействия F предполагалось, что полупроводники содержат донорно-акцепторные пары. Сравним приведенные выше теоретические соотношения для определения изменений N_A и N_D при варьировании F с используемыми в указанных работах. Так, в них для определения изменений концентрации мелких акцепторов — атомов углерода и цинка — при вариации условий роста эпитаксиальных пленок n - и p -GaAs анализировалась зависимость нормированной к I_{D^0X} интенсивности межпримесной (связанной с нейтральными атомами углерода C^0 либо цинка Zn^0) полосы люминесценции $I_{D^0A^0}/I_{D^0X}$ от F . Положение максимумов полос люминесценции наблюдалось при $h\nu_m = 1.490$ и 1.5133 эВ для переходов $D^0 \rightarrow A^0$ (т.е. $D^0 \rightarrow C^0$ либо $D^0 \rightarrow Zn^0$) и $D^0X \rightarrow D^0 + h\nu$ соответственно [1]. Авторы предполагали, что в условиях опыта выполняется соотношение $I_{D^0A^0}/I_{D^0X} \propto N_A$.

Такое соотношение вообще не может иметь место (см. разд. 5.1 и 5.2). Возможно иное соотношение, а именно $I_{D^0A^0}/I_{D^0X} \propto N_A/n_X$ [см. соотношения (20) и (21), (26) и (27)]. В этом случае $I_{D^0A^0}/I_{D^0X} \propto N_A$, если $n_X \neq f(F)$, т.е. концентрация свободных экситонов не зависит от внешнего воздействия F .

7. Проверка корректности определения изменений N_A и N_D в зависимости от F из анализа спектров краевой люминесценции

Из изложенного выше следует, что корректное определение изменений N_A и N_D при варьировании F из анализа нормированных интенсивностей полос в краевом спектре люминесценции возможно, если:

- $n_{A^0X} \ll N_{A^0}$, $n_{D^+X} \ll N_{D^+}$ и $n_{D^0X} \ll N_{D^0}$;
- при вариации скорости генерации eh -пар L и воздействия F сохраняются определенные соотношения между величинами [см. (2a)]:

$$a \ll c_n^*(b+d) \quad \text{или} \quad a \gg c_n^*(b+d),$$

а также величинами $b \gg d$ или $b \simeq d$, либо $d \gg b$. Кроме того, выполняются весьма вероятные соотношения $c_{nD}^+ \delta n \gg c_{pD}^0 \delta p$ и $c_{pA}^- \delta p \gg c_{nA}^0 \delta n$;

в) отношение $\delta p / \delta n$ не зависит от скорости генерации L при высоких концентрациях δn и δp ;

г) оже-рекомбинация связанных экситонов A^0X , D^+X и D^0X и донорно-акцепторных пар не играет существенной роли;

д) отношение $\delta p / \delta n$ не зависит от внешнего воздействия F при высоких концентрациях δn и δp .

Проверка выполнения первых четырех критериев (а–г) не представляет трудностей. Очевидно, что об этом свидетельствует независимость нормированных интенсивностей краевых полос люминесценции от L либо сам вид люкс-яркостных характеристик краевого излучения. В частности, при $b \simeq d$ и $\delta n \propto \delta p$ имеем

$$I_{eA^0} \propto (\delta n)^{3/2}, \quad I_{hD^0} \propto (\delta p)^{3/2},$$

$$I_{A^0X} \propto (\delta n)^{1/2} n_X, \quad I_{D^0X} \propto (\delta p)^{1/2} n_X,$$

см. соотношения (3) и (15). Значительно сложнее (если ограничиться изучением люминесцентных характеристик полупроводников) удостовериться на опыте о выполнении последнего критерия (д). Действительно, это возможно, лишь когда спектры люминесценции измеряются при достаточно высоких концентрациях избыточных носителей тока δp и δn , т.е. при $a \gg c_n^*(b+d)$ [см. (2a)]. Тогда о выполнении критерия $\delta p / \delta n \neq f(F)$ можно судить по отношению $I_{D^+X}/I_{D^0X} \propto N_{D^+}/N_{D^0} \propto \delta p / \delta n$ [см. соотношение (27), а также работу [2]]. Однако в полупроводниках не всегда одновременно наблюдаются полосы люминесценции, обусловленные связанными экситонами D^+X и D^0X .

Поэтому, если прямая проверка выполнения независимости отношения $\delta p/\delta n$ от F невозможна, то следует отказаться от использования для определения изменений N_A и N_D в зависимости от F нормированных интенсивностей краевых полос люминесценции, зависящих от отношения $\delta p/\delta n$.

8. Заключение

Использование нормированных интенсивностей полос примесной, межпримесной и экситонной люминесценции весьма удобно для определения изменений концентраций мелких акцепторов N_A и доноров N_D , а также соотношений между ними при внешних воздействиях F . Для получения достоверных данных о зависимостях N_A и N_D от F из анализа интенсивностей этих полос люминесценции необходимо строгое рассмотрение критериев применимости используемого люминесцентного метода определения изменений в содержании мелких акцепторов и доноров в полупроводниках.

Список литературы

- [1] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [2] К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович. *ФТП*, **36**, 519 (2002).
- [3] B.J. Scromme, S.S. Bose, B. Lee. *J. Appl. Phys.*, **58**, 4685 (1985).
- [4] К.С. Журавлев, А.К. Калагин, Н.Т. Мешегов, А.И. Торопов, Т.С. Шамирзаев. *ФТП*, **30**, 1704 (1996).
- [5] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).
- [6] А. Берг, П. Дин. *Светодиоды* (М., Мир, 1979).
- [7] Б.Л. Гельмонт, В.А. Харченко, И.Н. Ясиевич. *ФТТ*, **29**, 2351 (1987).
- [8] Б.Л. Гельмонт, Н.Н. Зиновьев, Д.И. Ковалев, В.А. Харченко, И.Д. Ярощцкий, И.Н. Ясиевич. *ЖЭТФ*, **94** (3), 322 (1988).
- [9] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., ПИЯФ, 1997).
- [10] A.V. Sachenko, A.P. Gorban, V.P. Kostylyov. *Semicond. Phys. Quant. Electron. and Optoelectron.*, **3**, 5 (2000).
- [11] T. Taguchi, J. Shiraraji, Y. Inuishi. *Phys. St. Sol (b)*, **68**, 727 (1975).
- [12] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner. *Phys. Rev. B*, **45**, 8989 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

Peculiarities of determination of the shallow impurity concentrations in semiconductors from the analysis of the edge luminescence

K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Analytical expressions for the normalized low-temperature ($T = 1.8\text{--}4.2\text{ K}$) intensities of emission bands induced by the recombination of free electrons on shallow acceptors, free holes on shallow donors, and also by electronic transitions in donor-acceptor pairs and bound excitons are given. Different possibilities of their use for determination of changes in the concentrations of shallow acceptors and donors upon external treatments F in semiconductors are analyzed. A comparison of theory and the dependences of normalized low-temperature intensities of impurity, interimpurity and exciton luminescence bands with F used in the experiment has been performed.