# Концентрационная зависимость краевой фотолюминесценции полуизолирующего нелегированного GaAs

© В.Ф. Коваленко, М.Б. Литвинова, С.В. Шутов

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, 73008 Херсон, Украина

(Получена 2 октября 2000 г. Принята к печати 4 июня 2001 г.)

Изучены зависимости спектрального положения максимума полосы краевой фотолюминесценции, ее полуширины, удельного сопротивления, подвижности носителей заряда в кристаллах полуизолирующего нелегированного GaAs от концентрации углерода  $N_{\rm C}$  при 77 K ( $3.0 \cdot 10^{15} \leq N_{\rm C} \leq 4.3 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$ ). Наблюдаемые зависимости объяснены характером взаимодействия носителей заряда с ионизированными атомами примесей и со структурными дефектами.

Интерес к исследованию полуизолирующего нелегированного (ПИН) GaAs обусловлен использованием его при производстве интегральных схем, СВЧ приборов. Кристаллы ПИН GaAs содержат от  $\approx 2 \cdot 10^{14}$  до 3 · 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> атомов углерода [1-3]. Углерод является основной фоновой примесью, играющей важную и неоднозначную роль в формировании электрофизических свойств кристаллов. С одной стороны, уменьшение его концентрации (N<sub>C</sub>) приводит к увеличению подвижности электронов [3]. С другой стороны, атомы углерода, занимая узлы мышьяка и являясь мелкими акцепторами, участвуют в формировании полуизолирующих свойств материала, обеспечивая электрическую компенсацию мелких (Si, S) [4] и глубоких (*EL*2) [1,2] доноров, что заставляет поддерживать концентрацию углерода на уровне, соответствующем уровню загрязнения материала донорными примесями и дефектами.

Ранее изучение краевой фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов ПИН GaAs, связываемой с аннигиляцией экситонов и прямой рекомбинацией свободных электронов и дырок [5,6], ограничивалось исследованиями кристаллов с тем или иным конкретным значением  $N_C$  [1]. Между тем возникновение и усиление межпримесного взаимодействия и возрастание роли рассеяния при увеличении концентрации углерода в указанных пределах может приводить к изменению характеристик ФЛ. Поэтому представляет интерес исследование краевой ФЛ во взаимосвязи с электрофизическими свойствами в широком интервале изменения концентрации углерода.

В настоящей работе приведены результаты такого изучения.

#### Методика эксперимента

Исследования зависимостей энергии максимума  $hv_{\rm m}$  и полуширины W полосы краевой ФЛ от содержания углерода проводили на выращенных методом Чохральского специально не легированных кристаллах GaAs, в которых концентрация этой примеси изменялась в интервале  $3 \cdot 10^{15} \le N_{\rm C} \le 4.3 \cdot 10^{16} \,{\rm сm}^{-3}$ . Величину  $N_{\rm C}$  оценивали по калибровочной зависимости  $I_{1.49}/I_{1.51} = f(N_{\rm C})$  [7], где  $I_{1.49}$  — интенсивность "углеродной" полосы ФЛ

с  $hv_{\rm m} \lesssim 1.495$  и  $I_{1.51}$  — интенсивность исследуемой полосы краевого излучения с  $hv_{\rm m} \lesssim 1.510$  эВ.

Удельное сопротивление  $\rho$  кристаллов при 300 К измеряли двухзондовым методом, подвижность основных носителей заряда  $\mu$  определяли из измерений коэффициента Холла при 300 К. Тип проводимости определяли по знаку термоэдс.

Спектры ФЛ образцов при 77 К измеряли на установке СДЛ-1 в интервале длин волн 0.8–1.2 мкм. Источником возбуждения ФЛ служил аргоновый лазер ( $\lambda = 0.488-0.514$  мкм) с интенсивностью возбуждающего излучения  $I_0 = 3 \cdot 10^{21}$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>. Фотоприемником служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62.

Концентрацию глубоких донорных центров *EL2* в кристаллах определяли из измерений при 300 К оптического поглощения в диапазоне 1.0–1.2 мкм с помощью спектрофотометра СФ-26. В исследованных образцах концентрация этих центров не зависела от  $N_{\rm C}$  и составляла  $N_{EL2} \cong (1-2.5) \cdot 10^{16} \, {\rm cm}^{-3}$ .

#### Экспериментальные результаты

Спектр ФЛ исследованных кристаллов содержал полосу краевого излучения и более длинноволновую, отстоящую от краевой на 15–17 мэВ, полосу меньшей интенсивности, связанную с участием в излучательных переходах центров  $C_{As}$  [1]. На рис. 1 представлена форма спектра излучения кристаллов с различной концентрацией атомов углерода, а на рис. 2 — зависимости энергии максимума  $hv_m$  и полуширины W краевой полосы от  $N_C$ .

С ростом концентрации углерода в кристаллах с  $N_{\rm C} \lesssim 1.4 \cdot 10^{16} \, {\rm cm}^{-3}$  наблюдалось незначительное возрастание *hv*<sub>m</sub> в интервале 1.509-1.510 *э*B; при  $N_{\rm C} > 1.4 \cdot 10^{16} \, {\rm сm}^{-3}$  происходило существенное уменьшение энергии максимума до значения  $h\nu_{\rm m}\cong 1.507\,$  эВ при  $N_{\rm C}\cong 3\cdot 10^{16}\,{
m cm^{-3}};$  в интервале  $3 \cdot 10^{16} < N_{\rm C} \le 4.3 \cdot 10^{16} \, {\rm сm}^{-3}$ имело место некоторое повышение hv<sub>m</sub>. С увеличением концентрации углерода полуширина полосы непрерывно возрастала от  $W \cong 6.5$  мэВ в наиболее чистых кристаллах до  $W \cong 15$  мэВ в кристаллах с наибольшим содержанием углерода за счет расширения преимущественно в низкоэнергетическую область и в меньшей степени — в высокоэнергетическую область. Как видно из рис. 2, смещение  $hv_{\rm m}$  в низкоэнергетическую область с ростом  $N_{\rm C}$  сопровождается более существенным увеличением W.

Электрофизические свойства исследованных кристаллов также зависели от содержания углерода. Кристаллы с  $N_{\rm C} \lesssim 3 \cdot 10^{16} \,{\rm cm^{-3}}$  имели электронный тип проводимости, а с  $N_{\rm C} > 3 \cdot 10^{16} \,{\rm cm^{-3}}$  — дырочный. На рис. 3 приведены зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и подвижности  $\mu$  от содержания угле-



**Рис. 1.** Спектры ФЛ кристаллов с различной концентрацией углерода  $N_{\rm C}$ . T = 77 K,  $N_{\rm C}$ , см<sup>-3</sup>:  $1 - 4 \cdot 10^{15}$ ;  $2 - 1.4 \cdot 10^{16}$ ;  $3 - 3 \cdot 10^{16}$ .



**Рис. 2.** Зависимость энергии максимума  $hv_{\rm m}$  и полуширины *W* полосы краевой ФЛ от концентрации углерода. T = 77 К.

Физика и техника полупроводников, 2002, том 36, вып. 2



**Рис. 3.** Зависимость удельного сопротивления (1) и подвижности носителей заряда (2) от концентрации углерода. T = 300 К.

рода. В кристаллах с  $N_{\rm C} \lesssim 2 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$  удельное сопротивление не зависело от  $N_{\rm C}$  и составляло  $\rho \cong 5 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^8 \,{\rm Om} \cdot {\rm cm}$ . С увеличением концентрации углерода в интервале  $N_{\rm C} > 2 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3} \rho$  уменьшалось до  $\approx 10^2 \,{\rm Om} \cdot {\rm cm}$ . Подвижность электронов уменьшалась от  $\mu \cong 6500 \,{\rm cm}^2/{\rm B} \cdot {\rm c}$  в наиболее чистых кристаллах до  $\mu \cong 0$  при  $N_{\rm C} \cong (2.5-3) \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$ , при этом наиболее значительное уменьшение подвижности имело место в интервале  $1.3 \cdot 10^{16} < N_{\rm C} \lesssim 2.5 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$ , в котором происходило уменьшение  $hv_{\rm m}$ . В кристаллах с  $N_{\rm C} > 3 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$  наблюдалось некоторое возрастание подвижности дырок с ростом  $N_{\rm C}$  ( $\mu \cong 500 \,{\rm cm}^2/{\rm B} \cdot {\rm c}$  при  $N_{\rm C} \cong 4.3 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$ ).

## Обсуждение результатов

Положение максимума  $h\nu_{\rm m} \cong 1.509 \, {
m sB}$  в наиболее чистых кристаллах свидетельствует о том, что наблюдаемая полоса излучения в них не связана с аннигиляцией экситонов, поскольку разница E<sub>g</sub>-hv<sub>m</sub> меньше энергии связи экситона [8]. С другой стороны, ширина полосы в этих кристаллах характерна для экситонной излучательной рекомбинации. Эти особенности краевой ФЛ могут быть объяснены следующим образом. Согласно [9], в прямозонных полупроводниках при межзонных излучательных переходах невырожденных электронов и дырок без учета их взаимодействия и рассеяния теоретическая ширина полосы излучения должна быть равной 1.8kT, а энергия максимума — близкой к Eg. При наличии кулоновского взаимодействия межзонную люминесценцию следует рассматривать как результат аннигиляции экситонов, находящихся в состояниях непрерывного спектра. Взаимодействие рекомбинирующих носителей заряда при этом приводит к уменьшению ширины полосы до 0.7kT и сдвигу ее максимума в длинноволновую область на величину, меньшую энергии связи свободного экситона. Рассеяние рекомбинирующих электронов и дырок, обусловливающее вклад в излучение непрямых переходов, при наличии кулоновского взаимодействия дает значения W, промежуточные между приведенными выше.

Близость наблюдаемых величин W в наиболее чистых кристаллах к теоретическому значению полуширины  $W \cong 0.7kT$  позволяет предположить о преимущественном вкладе в формирование полосы краевого излучения переходов взаимодействующих носителей заряда, находящихся в состояниях разрешенного спектра. Увеличение hv<sub>m</sub> и W при возрастании концентрации углерода в интервале  $N_{\rm C} \lesssim 1.4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> связано, по нашему мнению, во-первых, с экранированием примесными атомами взаимодействия электронов и дырок и увеличением доли межзонных переходов невзаимодействующих носителей, во-вторых, с увеличением вклада непрямых излучательных переходов, обусловленных рассеянием на ионизированных атомах примесей. Последнее обстоятельство подтверждается расширением полосы в коротковолновую область в указанном интервале увеличения N<sub>C</sub>.

Наиболее вероятной причиной изменения  $hv_{\rm m}$ и W с ростом концентрации углерода в интервале  $N_{\rm C} > 1.4 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$  является участие в излучательных переходах состояний "хвостов", образованных у краев разрешенных зон и обусловленных флуктуациями суммарной концентрации  $N_{\Sigma}$  электрически активных примесей и дефектов ( $C_{\rm As}$ , Si<sub>Ga</sub>, *EL2* и др.). Известно [10], что в слабо легированных полупроводниках при сильной компенсации неоднородное распределение примесей в объеме обусловливает крупномасштабные флуктуации примесного потенциала в силу слабого экранирования свободными носителями заряда из-за их низкой концентрации.

Мы полагаем, что в исследованных в настоящей работе высокоомных кристаллах параметры хвостов плотности состояний — глубина потенциальных ям  $\gamma$  и их масштаб r — определяются экранированием не свободными электронами, концентрация которых на много порядков меньше  $N_{\Sigma}$ , а примесями и дефектами при их коррелированном распределении.

Оценки параметров r и  $\gamma$  с учетом примесного экранирования, приведенные при  $N_{\rm C} = 3 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$  и  $N_{EL2} = 2 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$  (что соответствует минимальному значению  $hv_{\rm m}$ ) по формулам [10]

$$r_i = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{4\pi N_{\Sigma} e^2}},$$
$$\gamma = \frac{e^2}{\varepsilon} \sqrt{N_{\Sigma} r},$$

дают значения  $r_i \cong 4 \cdot 10^{-6}$  см и  $\gamma \cong 5.3$  мэВ.

При таких параметрах потенциальных ям условие локализации  $\hbar^2/m^* \cdot r^2 \ll \gamma$  хорошо выполняется для дырок и плохо — для электронов, из чего следует, что в интервале  $N_{\rm C} > 1.4 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$  краевая полоса связана главным образом с рекомбинацией нелокализованных электронов с дырками, локализованными в хвостах валентной зоны. Удовлетворительное соответствие разницы между шириной запрещенной зоны GaAs при 77 К ( $E_g = 1.5115$  эВ [11]) и измеренным значением  $hv_{\rm m}$  при  $N_{\rm C} \cong 3 \cdot 10^{16} \,{\rm cm}^{-3}$  ( $hv_{\rm m} = 1.5067 \pm 0.0005$  эВ),

равной 4.8±0.5 мэВ, расчетной величине  $\gamma$  подтверждает правильность вывода о механизме излучательных переходов.<sup>1</sup> Тенденция к возрастанию энергии максимума  $hv_{\rm m}$  и стабилизация ширины W полосы краевого излучения с увеличением концентрации углерода в интервале  $N_{\rm C} > 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, в котором кристаллы приобретали проводимость *p*-типа и становились низкоомными, обусловлена, по-видимому, возрастанием экранирования примесного потенциала свободными дырками с концентрацией  $p_0$  и изменением в результате этого параметров потенциальных ям. Оценка радиуса экранирования ния дырками  $r_0$ , проведенная при  $N_{\rm C} = 4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $N_{EL2} = 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>,  $p_0 = 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> по формуле [10]

$$r_0 = \frac{N_{\Sigma}^{1/3}}{p_0^{2/3}},$$

дает значение  $r_0 \cong 5 \cdot 10^{-6}$  см, практически совпадающее с радиусом примесного экранирования  $r_i$  при  $N_{\rm C} = 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Это обстоятельство подтверждает предположение об изменении характера экранирования в этой области концентрации углерода. В этой связи нетрудно предугадать характер зависимости  $hv_{\rm m}(N_{\rm C})$  с увеличением концентрации углерода при  $N_{\rm C} > 4.3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Возрастание концентрации свободных дырок  $p_0$  обусловит полное экранирование флуктуаций примесного потенциала ( $r_0 \rightarrow 0$ ), что приведет к увеличению энергии максимума спектра до значения  $hv_{\rm m} \cong 1.510$  эВ и отсутствию зависимости ее от концентрации углерода с дальнейшим увеличением последней, характерным для низкоомных кристаллов GaAs при малых и средних уровнях легирования [9].

В заключение отметим, что наличие в исследованных кристаллах ПИН GaAs флуктуаций примесного потенциала позволяет также связать резкое снижение подвижности электронов с увеличением концентрации углерода в интервале  $N_{\rm C}\gtrsim 1.4\cdot 10^{16}\,{\rm cm}^{-3}$  с возрастанием эффективности рассеяния на скоплениях атомов по сравнению с рассеянием на отдельных ионизированных примесных атомах.

## Список литературы

- [1] К.Д. Глинчук, В.И. Гурошев, А.В. Прохорович. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., вып. 24, 66 (1992).
- [2] M. Suemitsu, M. Nishijima, N. Miyamoto. J. Appl. Phys., 69, 7240(1991).
- [3] M.W. Duncan, G.H. Westphal, A.J. Purdes. J. Appl. Phys., 66, 2430 (1989).
- [4] Ю.Н. Болышева, М.А. Ильин, А.В. Марков. Высокочистые вещества, № 4, 210 (1989).
- [5] М.И. Калинин, М.Т. Лисица, Ф.В. Моцный. УФЖ, 37 (3), 330 (1992).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В оценке  $\gamma$  имеется неоднозначность, обусловленная различием численных коэффициентов в приводимой в различных работах формуле для  $\gamma$ . Так, оценка  $\gamma$  по формуле [9]:  $\gamma = \sqrt{\pi} \frac{e^2}{\epsilon} \sqrt{N \cdot r}$  дает значение  $\gamma \cong 9$  мэВ, что несколько ухудшает соответствие между расчетным и измеренным значениями  $\gamma$ , но не исключает его.

177

- [6] М.И. Калинин, М.Т. Лисица, Ф.В. Моцный. УФЖ, 37 (4), 528 (1992).
- [7] К.Д. Глинчук, Н.М. Литовченко, А.В. Прохорович, О.Н. Стрельчук. Оптоэлектрон. и полупроводн. техн., вып. 32, 61 (1997).
- [8] В.С. Багаев, Л.И. Падучих, Т.С. Сахоненко. Экситоны в полупроводниках. (М., Наука, 1971) с. 54.
- [9] А.П. Леванюк, В.В. Осипов. УФН, 133 (3), 427 (1981).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников (М., Наука, 1979).
- [11] E. Grilli, M. Grilli, R. Zambani, L. Paussi. Phys. Rev. B, 45, 1638 (1992).

Редактор Л.В. Беляков

## The concentration dependence of near-band-edge photoluminescence of undoped semi-insulating GaAs

V.F. Kovalenko, M.B. Litvinova, S.V. Shutov

Institute for Physics of Semoconductors, National Academy of Sciences, 73008 Kherson, Ukraine

**Abstract** The spectral position of the near-band-edge photoluminescence maximum, full width at half maximum, resistivity, charge carriers mobility dependencies on carbon content in undoped semiinsulating GaAs crystals at 77 K are studied. The observed dependencies are attributed to the nature of interaction of charge carriers with ionized impurity atoms and structure defects.