

Эффективная масса электронов в сильно легированном арсениде галлия при упорядочении примесных комплексов

© В.А. Богданова, Н.А. Давлеткильдеев[¶], Н.А. Семиколенова, Е.Н. Сидоров

Институт сенсорной микроэлектроники Сибирского отделения Российской академии наук, 644077 Омск, Россия

(Получена 9 июля 2001 г. Принята к печати 27 сентября 2001 г.)

Приведены результаты исследования спектров краевой фотолюминесценции при 300 К серии монокристаллов арсенида галлия, выращенных методом Чохральского, легированного теллуром с концентрацией свободных носителей заряда в диапазоне $n_0 = 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На основе анализа контура спектров фотолюминесценции получены концентрационные зависимости химического потенциала и величины сужения запрещенной зоны. Рассчитана зависимость эффективной массы электронов на дне зоны проводимости от их концентрации $m_0^*(n_0)$. Показано, что немонотонная зависимость $m_0^*(n_0)$ согласуется с данными по рассеянию электронов в исследуемом материале и обусловлена упорядочением примесных комплексов.

Введение

Существенное влияние на свойства полупроводника оказывают комплексы, состоящие из атомов основного вещества, атомов легирующей примеси и собственных точечных структурных дефектов. Ассоциативное взаимодействие таких комплексов при их критических концентрациях приводит к качественно новым явлениям. Систематическое изучение эффектов легирования элементами VI группы в соединениях $A^{III}B^V$ показало, что зависимости ряда параметров от концентрации примеси немонотонны в области сильного легирования ($10^{18} < N_{\text{imp}} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [1–4]. Появление особых точек на концентрационных зависимостях электрофизических и оптических параметров в окрестности некоторой критической концентрации указывает на пересечение границы фазовых областей. Предполагается, что кулоновское и упругое взаимодействия комплексов приводят к упорядочению в примесной подсистеме с образованием сверхструктуры дальнего порядка. В монокристаллах GaAs:Te образование длиннопериодической сверхструктуры при концентрациях свободных носителей заряда $n_0 = (3-4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подтверждается прямыми экспериментальными исследованиями [4,5].

Упорядочение в примесной подсистеме должно привести к модификации электронного спектра. Традиционным методом изучения влияния сильного легирования на электронную структуру материала является анализ формы спектра краевой фотолюминесценции (ФЛ). В сильно легированных полупроводниках электрон-электронное и электрон-примесное взаимодействия значительно искажают параболический закон дисперсии идеального ферми-газа чистого полупроводника. Это искажение интерпретируется как монотонный "жесткий" сдвиг зоны проводимости по направлению к валентной зоне (сужение запрещенной зоны) и как искажение плотности состояний. Кроме того, случайное распределение примеси приводит к образованию хвостов плотности состояний. Обычно из анализа контура краевой полосы ФЛ

получают зависимости от степени легирования величины сужения запрещенной зоны, обусловленного многочастичными эффектами, и величины среднеквадратичной флуктуации примесного потенциала, характеризующей эффект образования хвостов зон [6–14]. В работе [15] на основе анализа спектра краевой ФЛ определяется эффективная масса на дне зоны проводимости m_0^* . Обнаруженное увеличение величины m_0^* с ростом концентрации электронов интерпретируется авторами как результат искажения закона дисперсии в центре зоны Бриллюэна за счет электрон-примесного взаимодействия.

В настоящей работе представлены результаты анализа спектров краевой ФЛ и полученная зависимость величины эффективной массы на дне зоны проводимости от степени легирования в монокристаллах GaAs:Te.

Методика эксперимента и анализ данных

В работе исследуются монокристаллы GaAs:Te, выращенные методом Чохральского, с концентрацией свободных носителей заряда $n_0 = 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, определяемой из холловских измерений. Фотолюминесценция возбуждалась He-Ne-лазером, интенсивность возбуждения $L = 5 \cdot 10^{19} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{с}$. Анализировались спектры краевой ФЛ при различных уровнях легирования, измеренные при комнатной температуре.

Спектр краевого излучения сильно легированных полупроводников состоит из широкой бесструктурной полосы, обычно приписываемой зона-зонной рекомбинации. Низкоэнергетичная сторона полосы связывается с эффектами сужения запрещенной зоны и образования хвоста плотности состояний, высокоэнергетичная сторона спектра показывает заполнение зоны основными носителями заряда и дает информацию о положении химического потенциала. При анализе спектров ФЛ n^+ -GaAs обычно предполагается, что, во-первых, матричный элемент перехода не зависит от квазимпульса, и, во-вторых, правило отбора по квазимпульсу полностью снимается вследствие электрон-электронного

[¶] E-mail: davlet@univer.omsk.su

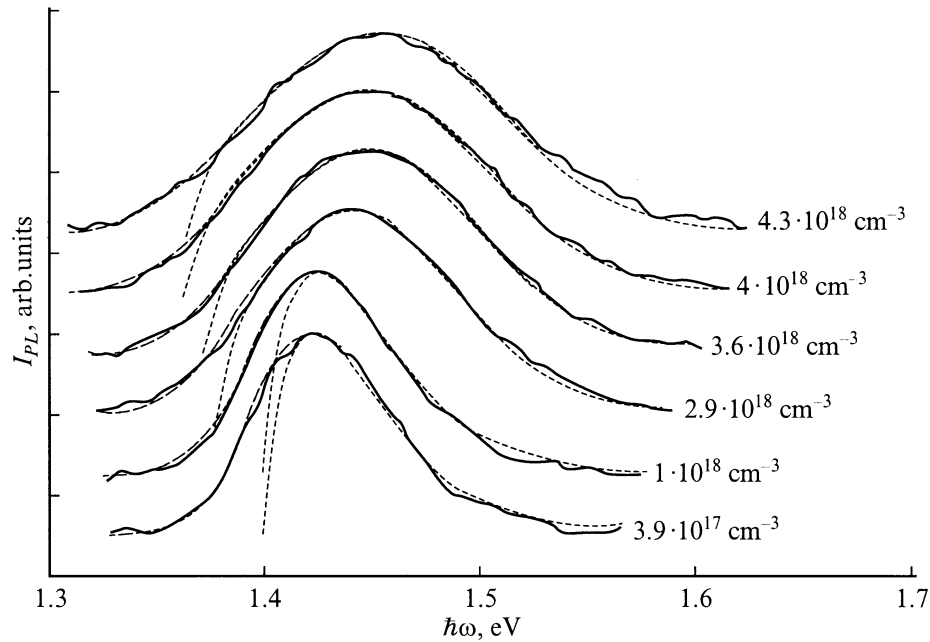


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции монокристаллов GaAs:Te при $T = 300$ К: эксперимент (сплошная кривая); подгонка с учетом непараболичности зоны проводимости (штриховые); подгонка с учетом непараболичности и статистического эффекта (длинные штрихи). Концентрация электронов в образцах GaAs указана на рисунке.

и электрон-примесного рассеяния. Последнее приводит к тому, что все занятые состояния в зоне проводимости могут быть вовлечены в излучательные переходы на пустые состояния валентной зоны. Поэтому, если пренебречь детальным распределением дырок по энергиям в валентной зоне, то форма спектра прямо связывается с плотностью состояний зоны проводимости $\rho(E)$ [16]:

$$I(\hbar\omega) \propto \rho(E)f(E). \quad (1)$$

В качестве функции распределения $f(E)$ используется распределение Ферми–Дирака, поскольку время релаксации энергии электронов гораздо меньше времени их рекомбинации:

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где значение химического потенциала μ отсчитывается от края зоны проводимости. В настоящее время для $\rho(E)$ нет достаточно простого аналитического выражения, учитывающего многочастичные и статистические эффекты, а также электрон-примесное взаимодействие в рамках единой модели, которое могло бы быть использовано в процедурах подгонки спектров ФЛ. Для описания хвоста плотности состояний, обусловленного случайным распределением примеси, используется выражение Кейна:

$$\rho(E) \sim \int_{-\infty}^E \rho_0(E - z) \exp\left(-\frac{z^2}{\gamma^2}\right) dz, \quad (3)$$

где энергия электрона E отсчитывается от края зоны, γ — величина среднеквадратичной флуктуации примесного потенциала. Здесь невозмущенная плотность со-

стояний ρ_0 может быть вычислена простым путем для непараболической зоны с использованием стандартной $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теории:

$$\rho_0(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(E^{1/2} + \frac{5\beta}{2E_g^0} E^{3/2} \right), \quad (4)$$

где E_g^0 — запрещенная зона нелегированного материала, β — параметр непараболичности.

В настоящей работе для подгонки спектров использовались соотношения (1)–(4), в которых в рамках приближения ”жесткого” сдвига зон

$$E = \hbar\omega - \hbar\omega_{\min}, \quad \hbar\omega_{\min} = E_g - \Delta E_g,$$

где ΔE_g — сужение запрещенной зоны. Из процедуры подгонки спектров определялись значения μ , ΔE_g , γ , β . Следует отметить, что соотношение (1) дает значение μ без использования величин m_0^* и n_0 , поскольку эти величины не определяют форму спектральной линии ФЛ. Используя полученные значения μ на основании уравнения

$$n_0 = \int_0^{\infty} \rho(E)f(E)dE, \quad (5)$$

определялось значение m_0^* .

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры некоторых образцов GaAs:Te, иллюстрирующие их эволюцию в зависимости от концентрации электронов в соответствии с эффектом Бурштейна–Мосса, а также те-

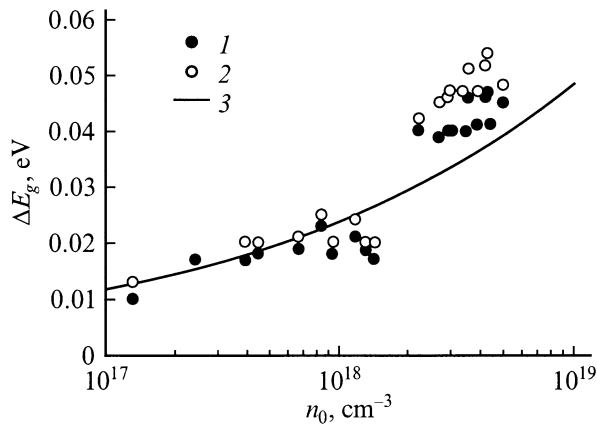


Рис. 2. Зависимость сужения запрещенной зоны от концентрации электронов в монокристаллах GaAs:Te при $T = 300$ К: 1 — результаты подгонки с учетом непараболичности зоны проводимости, 2 — результаты подгонки с учетом непараболичности и статического эффекта, 3 — теоретическая зависимость величины ΔE_g , обусловленной многочастичными эффектами [18].

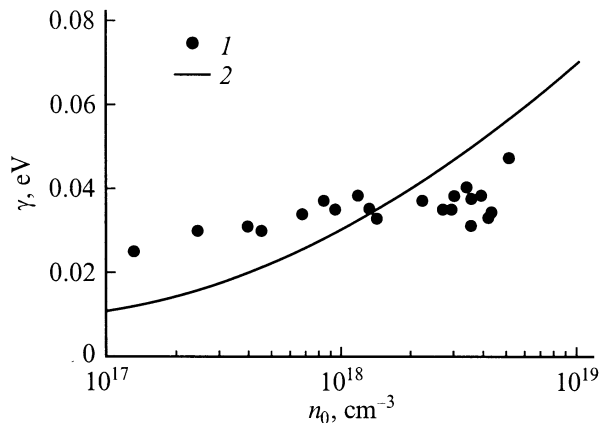


Рис. 3. Зависимость величины среднев квадратичной флуктуации примесного потенциала от концентрации свободных носителей заряда в монокристаллах GaAs:Te при $T = 300$ К: 1 — результаты подгонки, 2 — теоретические значения γ [23].

оретические спектры ФЛ, рассчитанные при помощи соотношений (1)–(4). На рис. 2 представлены значения подгоночного параметра ΔE_g для исследуемых образцов (при расчете ΔE_g значение E_g^0 принималось равным 1.424 эВ [17]) и теоретическая концентрационная зависимость сужения запрещенной зоны, обусловленная многочастичными эффектами (т.е. суммой обменной и корреляционной энергий E_{xc}) при $T = 0$ К [18]. Исходя из приближения ”жесткого” сдвига зон зависимость $\Delta E_g(n_0)$ должна согласовываться с зависимостью $E_{xc}(n_0)$, что наблюдается при анализе спектров ФЛ в n^+ -GaAs [15]. Такое согласие имеет место в исследуемых образцах в области концентрации электронов $n_0 < 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При $n_0 > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ значения ΔE_g не описываются зависимостью $E_{xc}(n_0)$, что свидетельствует о наличии дополнительных вкладов в ”жесткий” сдвиг

зон. Некоторые авторы [19–21] используют приближение ”нежесткого” сдвига зон, однако результат анализа зависит от используемого теоретического подхода. Что касается экспериментального аспекта такого приближения, то нет однозначного ответа на вопрос — чем обусловлен участок спектра с $\hbar\omega < E_g$. Использование соотношения (3) предполагает, что этот участок связан с хвостом плотности состояний, обусловленным статистическим эффектом. Однако, как отмечается в работе [22], хвосты зон, которые наблюдаются в спектрах ФЛ сильно легированных полупроводников, принципиально отличаются от экспоненциальных зонных хвостов, образующихся из-за случайного распределения примеси. Причиной этому является неопределенность в энергии перехода вследствие электрон-электронного и электрон-примесного взаимодействия. Поэтому нужно быть осторожным в интерпретации зависимости подгоночного параметра $\gamma(n_0)$, которая для наших образцов представлена на рис. 3. В исследуемом материале величина γ слабо зависит от концентрации свободных носителей заряда. На рисунке также показана теоретическая зависимость величины среднев квадратичной флуктуации примесного потенциала [23].

Более однозначно интерпретируется высокоэнергетическая часть спектра ФЛ, отражающая степень заполнения зоны проводимости. На рис. 4 представлены подгоночные значения химического потенциала исследуемых образцов, а также теоретические зависимости химического потенциала для стандартной зоны $\mu_0(n_0)$ и для нестандартной зоны $\mu(n_0)$ (при $m_0^* = 0.063m_e$), вычисленные на основании соотношений

$$n_0 = N_c F_{1/2} \left(\frac{\mu_0}{kT} \right); \quad \mu = \mu_0 \left(1 - \beta \frac{\mu_0}{E_g^0} \right), \quad (6)$$

где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, $F_{1/2}$ — интеграл Ферми–Дирака.

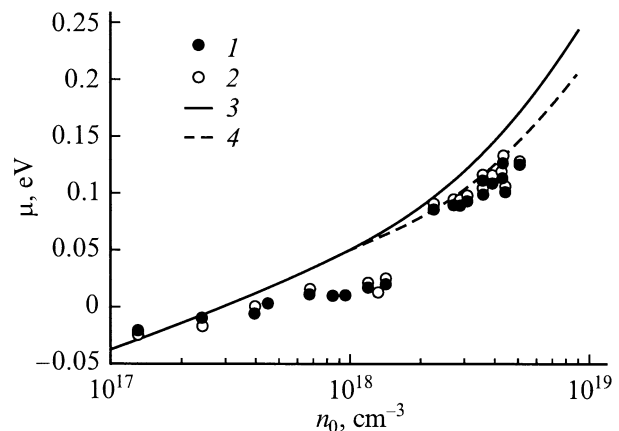


Рис. 4. Зависимость химического потенциала от концентрации свободных носителей заряда в монокристаллах GaAs:Te при $T = 300$ К: 1 — результаты подгонки с учетом непараболичности зоны проводимости, 2 — результаты подгонки с учетом непараболичности и статистического эффекта, 3 — теоретические значения для стандартной зоны проводимости, 4 — теоретические значения для непараболической зоны проводимости.

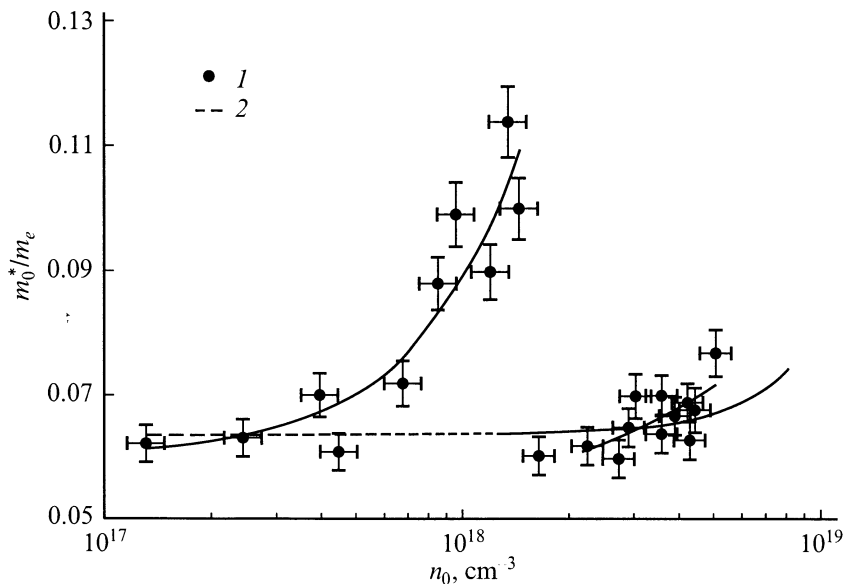


Рис. 5. Зависимость эффективной массы электронов на дне зоны проводимости от концентрации свободных носителей заряда в n^+ -GaAs при $T = 300$ К: 1 — GaAs:Te, наши данные, 2 — GaAs:Se, данные из работы [15].

Заполнение состояний хвоста зоны проводимости также может понижать химический потенциал. Однако в сильно легированных некомпенсированных полупроводниках положение химического потенциала близко к тому, что имело бы место в идеально вырожденном газе носителей заряда с $n_0 = N_{\text{imp}}$ [24]. Поправку на заполнение флуктуационных состояний можно оценить из соотношения [23]

$$\Delta\mu = \frac{1}{8} \frac{\gamma^2}{\mu}. \quad (7)$$

В нашем случае она равна $\Delta\mu \approx 0.004$ эВ в интервале $n_0 = 8 \cdot 10^{17} - 10^{19}$ см⁻³. На рис. 4 показаны значения химического потенциала, полученные из процедуры подгонки, когда для вычисления $\rho(E)$ использовалось только соотношение (4). Видно, что на положение химического потенциала статистический эффект оказывает малое влияние и при расчете m_0^* им пренебрегли.

На рис. 5 показана зависимость значений эффективной массы на дне зоны проводимости m_0^* исследуемых образцов от концентрации свободных носителей заряда. Вблизи дна зоны проводимости кинетическая энергия электронов не велика и взаимодействие электронов между собой и с примесными дефектами становится определяющим. В работе [25] показано, что эффективная масса незначительно уменьшается с легированием вследствие обменного взаимодействия, однако отмечается, что этот результат справедлив только при энергиях электрона проводимости вблизи уровня Ферми. С другой стороны, в работе [26] расчет псевдопотенциала примеси с учетом вклада центральной ячейки показал, что электрон-примесное рассеяние приводит к линейному возрастанию величины m_0^* при $N_{\text{imp}} < 10^{20}$ см⁻³. Увеличение m_0^* с ростом уровня легирования в n^+ -GaAs обнаружено

в работе [15]. На основе проведенного анализа авторы делают вывод, что возрастание m_0^* есть результат искажения дна зоны проводимости вследствие электрон-примесного взаимодействия. Следует подчеркнуть, что эмпирическая зависимость $m_0^*(n_0)$ из работы [15] (рис. 5, кривая 2) обусловлена взаимодействием электронов с одиночными ионами примеси (исследовались эпитаксиальные пленки GaAs:Se, полученные методом химического осаждения из паров металлорганической фазы, для которой наблюдалось сверхлинейное соотношение между n_0 и мольной долей H₂Se, указывающее на отсутствие процессов комплексообразования).

Немонотонная зависимость $m_0^*(n_0)$, полученная в настоящей работе, согласуется с данными по изучению рассеяния электронов в исследуемом материале. Анализ поглощения инфракрасного излучения свободными носителями заряда [27] показал, что в области концентраций $n_0 > 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ скачком изменяется доминирующий механизм рассеяния свободных носителей заряда на локальных неоднородностях кристалла. Зависимость коэффициента поглощения свободными носителями заряда от длины волны принято аппроксимировать степенным законом $\alpha \propto \lambda^n$, где величина спектрального параметра n является характеристикой механизма рассеяния носителей заряда в кристалле. Для образцов с $n_0 < 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ наблюдалось хорошее совпадение экспериментальной и расчетной зависимости $n(n_0)$, свидетельствующее о том, что доминирующим механизмом рассеяния является рассеяние на полярной оптической моде колебаний решетки. В интервале $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ $< n_0 < 1.5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ экспериментальные значения $n(n_0)$ превосходят расчетные, указывая на появление дополнительных источников рассеяния — комплексов, состоящих из примесных ионов и собственных точечных дефектов. В области $n_0 > 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ расчетные значения $n(n_0)$ превосходят

экспериментальные, указывая на уменьшение рассеяния на примесных дефектах и увеличение вклада рассеяния на дефектах с более слабой спектральной зависимостью коэффициента поглощения. При $n_0 > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ кулоновское и упругое взаимодействия комплексов приводят к их упорядочению и образованию периодической сверхструктуры. Этот процесс приводит к снижению вклада рассеяния на ионизированных атомах примеси. В области упорядочения доминирующим механизмом рассеяния вновь становится рассеяние на фононах. С этим представлением согласуется концентрационная зависимость среднего времени релаксации импульса электронов, полученная на основе анализа отражения в инфракрасном диапазоне спектра [28].

Зависимость $m_0^*(n_0)$ для наших образцов также связана с перераспределением комплексов: в интервале $5 \cdot 10^{17} < n_0 < 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ примесные комплексы, которые дают значительный вклад в рассеяние электронов проводимости, сильно искажают закон дисперсии; в области упорядочения комплексов уменьшаются эффективность рассеяния на комплексах и степень искажения закона дисперсии.

Заключение

Проведено исследование спектральной зависимости красной фотолуминесценции серии монокристаллов арсенида галлия, выращенных методом Чохральского, легированных теллуром, с концентрацией свободных носителей заряда $n_0 = 10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На основе анализа спектров фотолуминесценции получены концентрационные зависимости химического потенциала и величины сужения запрещенной зоны. Рассчитана концентрационная зависимость эффективной массы электронов на дне зоны проводимости $m_0^*(n_0)$. Показано, что немонотонная зависимость $m_0^*(n_0)$ согласуется с данными по рассеянию электронов и обусловлена в интервале $5 \cdot 10^{17} < n_0 < 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ значительным рассеянием электронов проводимости примесными комплексами, которые сильно искажают закон дисперсии; в области упорядочения комплексов эффективность рассеяния на них снижается и уменьшается степень искажения закона дисперсии.

Список литературы

- [1] Н.М. Богатов, А.Л. Петров, Э.Н. Хабаров. ФТП, **16**, 353 (1982).
- [2] В.А. Богданова, Н.А. Семиколонова. ФТП, **26**, 818 (1992).
- [3] V.V. Prudnikov, I.A. Prudnikova, N.A. Semikolenova. Phys. St. Sol. (b), **181**, 87 (1994).
- [4] V.A. Bogdanova, N.A. Semikolenova, A.S. Semikolenov. Phys. St. Sol. (a), **120**, K121 (1990).
- [5] V.A. Bogdanova, V.I. Dubovik, V.V. Prudnikov, N.A. Semikolenova. *Ext. Abstracts of the Int. Conf. on Solid State Devices and Materials* (Osaka, Japan, 1995) p. 1057.
- [6] H.C. Casey, Jr. Stern, F. Stern. J. Appl. Phys., **47**, 631 (1976).
- [7] D. Olego, M. Cardona. Phys. Rev. B, **22**, 886 (1980).
- [8] J. De-Sheng, Y. Machita, K. Ploog, H.J. Queisser. J. Appl. Phys., **53**, 999 (1982).
- [9] G. Borhgs, K. Bhattacharyya, K. Deneffe, P. Van Mieghem, R. Mertens. J. Appl. Phys., **66**, 4381 (1989).
- [10] T. Lideiskis, G. Treideris. Semicond. Sci. Technol., **4**, 938 (1989).
- [11] S.I. Kim, M.S. Kim, S.K. Min, C. Lee. J. Appl. Phys., **74**, 6128 (1993).
- [12] N.-Y. Lee, K.Y. Lee, C. Lee, J.-E. Kim, H.Y. Park, D.-H. Kwak, H.-C. Lee, H. Lim. J. Appl. Phys., **78**, 3367 (1995).
- [13] G.C. Jiang, Y. Chang, L.-B. Chang, Y.-D. Juang, S. Lu. Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 42 (1995).
- [14] В.А. Вилькоцкий, Д.С. Доманевский, С.В. Жоховец, М.В. Прокопья. ФТП, **18**, 2193 (1984).
- [15] D.M. Szymyd, P. Porro, A. Majerfeld, S. Lagomarsino. J. Appl. Phys., **68**, 2367 (1990).
- [16] H.B. Bebb, E.W. Williams. *Semiconductors and Semimetals* (N. Y., Academic Press, 1972) p. 276.
- [17] M.E. Levinshstein, S.L. Rumyantsev, M. Shur. *Handbook Series on Semiconductor Parameters* (London, World Scientific, 1996) v. 1, p. 79.
- [18] S.C. Jain, D.J. Roulston. Sol. St. Electron., **34**, 453 (1991).
- [19] R.A. Abram, G.N. Childs, P.A. Saunderson. J. Phys. c, **17**, 6105 (1984).
- [20] В.Е. Сernelius. Phys. Rev. B, **33**, 8582 (1986).
- [21] H.S. Bennett. J. Appl. Phys., **60**, 2866 (1986).
- [22] P. Van Mieghem. Rev. Mod. Phys., **64**, 755 (1992).
- [23] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979) с. 325.
- [24] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [25] P.A. Wolff. Phys. Rev., **126**, 405 (1962).
- [26] A. Glodeanu. Rev. Roum. Phys., **26**, 945 (1981).
- [27] Е.А. Балагурова, Ю.Б. Греков, А.Ф. Кравченко, И.А. Прудникова, В.В. Прудников, Н.А. Семиколонова. ФТП, **19**, 1566 (1985).
- [28] Н.А. Семиколонова. ФТП, **22**, 137 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

An effective electron mass in heavily doped gallium arsenide under ordering impurity complexes

V.A. Bogdanova, N.A. Davletkildiev,
N.A. Semikolenova, E.N. Sidorov

Institute of Sensor Microelectronics, Siberian
Branch of Russian Academy of Sciences,
644077 Omsk, Russia

Abstract The results of an investigation of edge photoluminescence spectra at 300 K for series of Czochralski grown tellurium doped gallium arsenide single crystals with free carriers concentration $n_0 = 10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ are presented. On the basis of a line-shape spectra analysis the concentration dependences of chemical potential and value of band gap narrowing are obtained. The concentration dependence of electron effective mass at the bottom of the conduction band $m_0^*(n_0)$ is calculated. It is shown, that the non-monotonous dependence $m_0^*(n_0)$ is in accordance with electron scattering data in the material under study and is conditioned by ordering of impurity complexes.