

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НЕУПРУГОГО ЭЛЕКТРОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА НА ПЕРЕХОДАХ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ И ВОЗБУЖДЕННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ GaAs И InP

Б.Х.Байрамов¹⁾, Б.П.Захарченя, В.В.Топоров

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21 января 1998 г.

Сообщается о разработке методики для регистрации низкотемпературных ($T = 6$ К) спектров неупругого рассеяния света в ближней ИК области и об обнаружении электронного рассеяния на переходах $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2s_{3/2}(\Gamma_8)$ между основными и возбужденными состояниями различных мелких акцепторных центров в полупроводнике δ -GaAs с n -типом проводимости ($n = 1.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и в легированном кристалле p -InP ($p = 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Более того, в спектре p -InP в полосе остаточных частот между $\text{TO}(\Gamma^-)$ - и $\text{LO}(\Gamma^-)$ -фононами обнаружена новая линия, связанная с переходом $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2p_{3/2}(\Gamma_8)$ и обусловленная проявлением диэлектрической локальной моды, впервые регистрируемой в спектрах узкозонных полупроводников.

PACS: 61.72.Vv, 63.20.-e, 71.45.Gm, 72.20.Jv, 78.30.Fs.

Наличие легирующих примесей в полупроводниковых кристаллах с концентрациями больше чем $\sim 1 \cdot 10^{18}$ атомов/см³ и с массами, отличными от массы атомов, образующих кристалл, приводит к образованию локальных колебательных мод с соответствующими частотами, отличающимися от частот нормальных колебаний решетки. Традиционно подобные локальные моды довольно интенсивно исследуются по спектрам решеточного ИК поглощения. Однако такие спектры чувствительны лишь для тех легирующих примесей, которые значительно легче, чем основные элементы, образующие решетку (например, углерод в GaAs) [1,2]. Вместе с тем, вследствие электрон-фононного взаимодействия, вблизи примесных центров спектр решеточных колебаний в полярных кристаллах может достаточно сильно возмущаться, и при благоприятных условиях могут образовываться так называемые диэлектрические локальные моды (ДЛМ). Их возникновение полностью обусловлено резонансным взаимодействием примесного электрона и оптического фонона, когда разность энергий для внутрицентровых переходов между основными и возбужденными состояниями с различной четностью (для переходов типа $1s - 2p$) близка к энергии продольного оптического фонона [3-7]. Такие пространственно локализованные связанные состояния не имеют ничего общего с обычным механизмом возникновения выше упоминавшихся локальных колебательных мод.

Как известно, ценная информация о примесных состояниях в полупроводниках может быть получена с помощью лазерной спектроскопии неупругого электронного рассеяния света, позволяющей исследовать достаточно низкий диапазон концентраций. Хотя этим исследованиям в легированных материалах всегда уделялось большое внимание и различные их этапы отражены во многих обзорах и монографи-

¹⁾ e-mail: bairamov@bahish.ioffe.rssi.ru

ях [5, 8–11], тем не менее остается ряд недостаточно изученных вопросов. Так, например, ранее выполненные исследования процессов неупругого рассеяния света электрон-дырочным газом, свободными электронами и их коллективными электрон-фононными возбуждениями (связанными плазмон-фононными состояниями), в основном, ограничены измерениями в области сильного поглощения исследуемых кристаллов. При этом энергия квантов возбуждающего излучения $\hbar\omega_i \geq E_0$ и близка к резонансам с краем фундаментального поглощения E_0 , или со щелью $E_0 + \Delta_0$, где Δ_0 – энергия спин-орбитального взаимодействия. Условия возбуждения подбираются также в резонансе с высоко лежащими уровнями энергий вблизи критических точек комбинированной плотности состояний (типа E_1) или с различными экситонными уровнями размерного квантования в низкоразмерных структурах. Такие условия возбуждения обеспечивают, как правило, значительное резонансное усиление интенсивности рассеяния и, казалось бы, должны существенно облегчать регистрацию слабых световых потоков неупругого электронного рассеяния света. Однако при таком резонансном способе возбуждения возникают эффекты, обусловленные пространственной дисперсией. При этом появляются дополнительные вклады в электронное рассеяние света, связанные с межзонными и внутризонными переходами. Помимо этого, даже при низкотемпературных измерениях легированных образцов появляется фон горячей люминесценции. Эти обстоятельства существенно усложняют задачу получения спектров неупругого электронного рассеяния света в наиболее интересной области низких частот. Кроме того, они не позволяют установить количественные закономерности вследствие дополнительной генерации неравновесных носителей. Проблемы такого типа частично могут быть преодолены, если осуществлять нерезонансное возбуждение.

Ранее сообщалось о разработке методики для регистрации спектров квазиупругого электронного рассеяния света в ближней ИК области спектра [9] при $\hbar\omega_i \leq E_0$. Исследования, выполненные для легированных полупроводников GaAs и InP с n -типом проводимости и с непараболическим законом дисперсии зон, позволили изучить основные закономерности флуктуаций электронного газа, таких как флуктуации концентрационной, зарядовой и спиновой плотностей носителей тока, а также флуктуаций импульса и энергии электронов [12]. При этом удалось выявить различные механизмы проявления электрон-электронных и электрон-фононных взаимодействий, проявляющихся в процессах квазиупругого рассеяния света, как в бесстолкновительном режиме для специально не легированных ($n < 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и слабо легированных ($n \sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) образцов, так и в условиях частых столкновений в сильно легированных образцах с $n > 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и вплоть до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [10].

В данной работе мы сообщаем о дальнейшем развитии методики, представленной в [9], для регистрации спектров неупругого электронного рассеяния света в ближней ИК области спектра. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об обнаружении электронного рассеяния света, обусловленного переходами $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2s_{3/2}(\Gamma_8)$ между основными и нижайшими возбужденными состояниями различных мелких акцепторных центров в спектрах специально не легированного полуизолирующего кристалла si -GaAs с n -типом проводимости и в легированном кристалле p -InP. Кроме того, в спектрах кристаллов p -InP в полосе остаточных частот между поперечными $TO(\Gamma)$ и продольными $LO(\Gamma)$ оптическими фононами обна-

ружена новая полоса, связанная с переходом $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2p_{3/2}(\Gamma_8)$ и обусловленная ДЛМ регистрируемой в спектрах таких узкозонных полупроводников.

В полупроводниковых кристаллах A^3B^5 с решеткой цинковой обманки ДЛМ были ранее обнаружены и подробно изучены в спектрах неупругого рассеяния света широкозонных полупроводников n - GaP, легированных различными донорными примесями [5–7, 13]. Для кристаллов с p -типом проводимости со сложной структурой валентных зон отмечалось, что квазиупругое рассеяние света флуктуациями спиновой плотности возникает уже в нулевом порядке при расчете $k - p$ -методом теории возмущений без учета поправок к волновым функциям, содержащим непараболичность спектра [11]. Поэтому в этих материалах квазиупругое рассеяние света на свободных дырках характеризуется более сложными особенностями и существенно превосходит по интенсивности любой вид квазиупругого электронного рассеяния света в материалах с n -типом проводимости [11,12,14]. Эта ситуация также затрудняет экспериментальное обнаружение спектров неупругого дырочного рассеяния света, обусловленных переходами между основными и возбужденными состояниями одинаковой четности (переходы типа $1s - 2s$) мелких акцепторных центров. Осуществление возможности детектирования спектров ДЛМ, связанных с переходами типа $1s - 2p$, и дырочного рассеяния света, связанного с переходами типа $1s - 2s$, в узкозонных материалах представляет значительный интерес, поскольку позволяет определять поправки к собственным значениям энергий примесного центра, выходящие за рамки приближения эффективной массы.

Наши эксперименты были выполнены на хорошо охарактеризованных образцах. Исследовались особо чистые и специально не легированные полуизолирующие образцы z_i -GaAs с n -типом проводимости и концентрацией свободных носителей $n = 1.0 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$. Также исследовались легированные образцы p -GaAs:С с $p = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (при $T = 300 \text{ К}$), и p -GaAs:Zn с $p = 3.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($T = 300 \text{ К}$). Кроме того, исследовались легированные образцы p -InP с $p = 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $\mu = 150 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ($T = 300 \text{ К}$) с не идентифицированным содержанием примесей. Все образцы были выращены по методу Чохральского. Для образца z_i -GaAs концентрация нейтральных EL2 дефектов, определенная по спектрам поглощения в ближней ИК области, равнялась $3.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В легированных образцах концентрации свободных носителей заряда были определены из электрических измерений по эффекту Холла, а также независимыми измерениями спектров квазиупругого рассеяния света свободными носителями и неупругого рассеяния света связанными состояниями продольных оптических фононов и плазменных колебаний. Однородные образцы высокого оптического качества были вырезаны вдоль кристаллографических направлений $[100] \parallel \text{оси } x$, $[011] \parallel \text{оси } y$ и $[0\bar{1}1] \parallel \text{оси } z$ для z_i -GaAs, а для остальных образцов вдоль $[\bar{1}11] \parallel \text{оси } x'$, $[1\bar{1}0] \parallel \text{оси } y'$ и $[11\bar{2}] \parallel \text{оси } z'$. Они имели форму параллелепипеда размером $\sim (0.5 \times 2.5 \times 3) \text{ мм}$.

Для возбуждения спектров в области прозрачности исследуемых образцов использовался высокостабильный лазер на алюмоиттриевом гранате, легированном неодимом, с длиной волны 1064.4 нм. Исследовалось рассеяние на угол 90° при параллельных $[z(yu)x]$ и скрещенных $[(x'(y'z')z')]$ поляризациях падающего (первый индекс в круглых скобках) и рассеянного (второй индекс в круглых скобках) света; первый индекс перед (за) круглой скобкой указывает направление падающего (рассеянного) света. Спектральный состав рассеянного света анализировался светосильным

($f = 1 : 3$) двойным дифракционным спектрометром. Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} . Все измерения были выполнены при температуре решетки $T = 6 \text{ К}$ и при достаточно низких плотностях возбуждающего излучения $P = (8 - 10) \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, не вызывающих локального нагрева образцов.

Интересно отметить, что частотный фактор резонансного усиления интенсивности рассеяния R^2 , где $R \approx \frac{E_g^2}{E_g^2 - (\hbar\omega_i)^2}$ в условиях нашего эксперимента для GaAs с $E_g = 1.519 \text{ эВ}$ равнялся 5.9 и для InP с $E_g = 1.424 \text{ эВ}$ равнялся 9.2. По сравнению с межзонным возбуждением в видимой области спектра (когда $\hbar\omega_i \geq E_0$) такое усиление также частично компенсировало неизбежные потери в связи с детектированием спектров рассеяния света в ближней инфракрасной области.

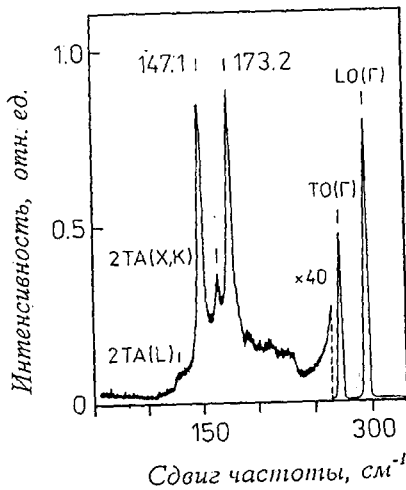


Рис.1. Фрагмент спектра неупругого рассеяния света для *ni*-GaAs с $n = 1.0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Спектр получен при $T = 6 \text{ К}$ в геометрии рассеяния $z(yu)x$

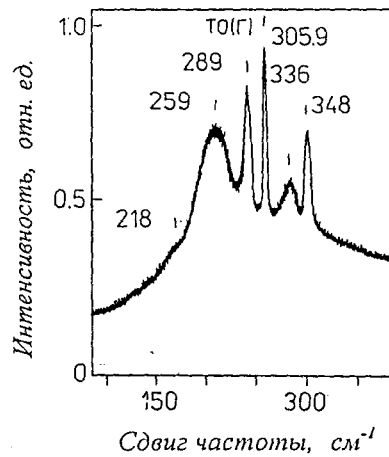


Рис.2. Фрагмент спектра неупругого рассеяния света в ближней ИК области спектра для *p*-InP:Zn с $p = 3.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Спектр получен при $T = 6 \text{ К}$ в геометрии рассеяния $x'(y'z')z'$

На рис.1 приведен спектр неупругого рассеяния света для *ni*-GaAs. Здесь довольно интенсивные линии при 271.3 и 294.5 см^{-1} обусловлены рассеянием света $\text{TO}(\Gamma)$ - и $\text{LO}(\Gamma)$ -фононами, соответственно.

На фоне сравнительно слабых линий, соответствующих обертоному решеточному рассеянию, из которых наиболее интенсивная соответствует рассеянию с участием двух акустических - $2\text{TA}(\text{X},\text{K})$ фононов, хорошо видны четкие и более интенсивные линии при 147.2 и 173.3 см^{-1} . Их абсолютная интенсивность с повышением температуры резко падает, и они полностью исчезают в спектрах, полученных при $T = 60 - 70 \text{ К}$. Частоты этих линий хорошо совпадают с нашими данными, полученными в аналогичных условиях, но в спектрах двух других легированных образцов *p*-GaAs:C, с $p = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и *p*-GaAs:Zn с $p = 3.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Важно отметить, что наблюдаемые нами частоты также хорошо согласуются с данными работы [2], в которой наблюдалось аналогичное линии при 148 и 174 см^{-1} и тоже в спектрах двух различных образцов, легированных углеродом и цинком, соответственно. Появление в *ni*-GaAs с *n*-типом проводимости таких линий, связанных с акцепторны-

ми переходами, указывает на оптическую перезарядку акцепторных центров. При низких температурах небольшая концентрация остаточных акцепторных примесей в таком образце полностью скомпенсирована мелкими донорами и глубокими донорными EL2-центрами. При поглощении ИК излучения генерируются фотовозбужденные электроны и дырки. Такие электроны могут захватываться ионизированными акцепторными центрами и, таким образом, может происходить нейтрализация последних. Вследствие этого эти линии можно приписать электронному рассеянию, обусловленному внутрицентровыми переходами между основными и нижайшими возбужденными состояниями двух различных мелких акцепторных центров – переходы типа $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2s_{3/2}(\Gamma_8)$ соответственно для примесных атомов углерода и цинка.

Совершенно иная картина наблюдалась при исследовании кристаллов *p*-InP. На рис.2 представлен типичный фрагмент спектра такого рассеяния для образца *p*-InP, легированного цинком с $p = 3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Наиболее интенсивная и узкая линия при 305.9 см^{-1} соответствует ТО(Г)-фононам [10]. Более широкая линия при 348 см^{-1} обусловлена рассеянием света высокочастотными связанными состояниями L_+ , образованными LO(Г)-фононами и оптическими плазменными колебаниями двухкомпонентной дырочной плазмы газа свободных легких и тяжелых дырок. Такие состояния формируются вследствие резонансного взаимодействия макроскопических продольных электрических полей этих колебаний. Ранее подобные связанные состояния были изучены в спектрах неупругого рассеяния света и ИК отражения в кристаллах InP, но в образцах с *n*-типом проводимости [10]. В данном случае, несмотря на малые значения времен релаксации свободных дырок, $\tau \leq 20 \text{ фс}$, когда эффективные плазменные затухания дырок достигают значений $\Gamma \geq 200 \text{ см}^{-1}$, удивительным является наблюдение достаточно узкой линии связанного плазмон-фононного состояния почти с чисто фононным затуханием, а низкочастотная L_- -мода не наблюдается. Такое поведение было ранее теоретически предсказано для сильно затухающей плазмы с большими эффективными массами носителей, когда основной вклад в рассеяние света определяется через механизмы деформационного потенциала и электрооптический эффект [14].

Следует отметить, что линии, соответствующие ТО(Г)-фононам и L_+ - моде, присутствуют в спектрах, полученных и при комнатной температуре. В то же время, обнаруженные новые структуры в остальной части этого спектра при 218, 259, 289 и 336 см^{-1} появляются только с понижением температуры, что указывает на их электронное (дырочное) происхождение.

Достаточно широкую и интенсивную полосу в при 259 см^{-1} (32.11 эВ) мы относим к переходу между основным и возбужденным состояниями – $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2s_{3/2}(\Gamma_8)$ примеси Zn. Как уже было замечено выше, такие переходы между уровнями одинаковой четности активны в процессе рассеяния света. Найденная величина сдвига энергии для этого перехода хорошо согласуется со значением 32.8 эВ, определенным по данным селективной фотолюминесценции донорно-акцепторных пар в InP при $T = 4.2 \text{ К}$ [15]. С низкочастотной стороны этой полосы всплывает четкое плечо при 218 см^{-1} (27.02 эВ), которое можно приписать переходу $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2s_{3/2}(\Gamma_8)$ между примесными уровнями С.

Совершенно неожиданным явилось обнаружение достаточно узкой и интенсивной линии при 289 см^{-1} (35.83 эВ). Эту линию мы также приписываем переходу

$1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2s_{3/2}(\Gamma_8)$, но уже между уровнями кадмия. Заметим, что в [15] аналогичные переходы для С и Cd определены как 27.5 и 36.1 мэВ, соответственно, что также хорошо согласуется с нашими результатами.

Новым является и тот факт, что линия, обнаруженная при 336 см^{-1} , находится в полосе остаточных частот между $\text{TO}(\Gamma)$ - и $\text{LO}(\Gamma)$ -фононами. При $\hbar\omega_i \leq E_0$ известен лишь один случай с таким характерным поведением. Он связан с формированием ДЛМ. Примечательно, что ДЛМ сформирована уже идентифицированным нами акцепторным центром Zn. Но, как показывают оценки, вклад в формирование такой ДЛМ может быть обусловлен переходом $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2p_{3/2}(\Gamma_8)$ с энергией перехода 30.5 мэВ [15]. Причем такой переход между уровнями различной четности, согласно правилам отбора, непосредственно не активен в процессе рассеяния света. Следует обратить внимание на то, что все измеренные нами значения энергий для переходов между основными и возбужденными состояниями для собственных уровней акцепторных переходов непосредственно определяют величину поправок к расчетным значениям, полученным в приближении эффективной массы, при учете потенциала центральной ячейки.

В заключение отметим, что практическая реализация возможности измерения в ближней ИК области спектров неупругого электронного рассеяния света, обусловленного переходами $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2s_{3/2}(\Gamma_8)$ между основными и нижайшими возбужденными состояниями различных мелких акцепторных центров, а также обнаружение ДЛМ, связанных с переходами типа $1s_{3/2}(\Gamma_8) \rightarrow 2p_{3/2}(\Gamma_8)$, открывает новые возможности для определения поправок к собственным значениям энергии, полученным в приближении эффективной массы, а также для разработки новых аналитических методов для идентификации химического типа остаточных (фоновых) и легирующих примесей в полупроводниковых материалах.

-
1. E.E.Haller, in: *Defect and Impurity Engineered Semiconductors and Devices*, Eds. S.Ashok, J.Chevallier, I.Akasaki et al., Mater. Res. Soc. Pittsburgh, 1995, p. 547.
 2. J.Wagner, *Appl. Surface Science* **50**, 79 (1991).
 3. Ш.М.Коган, Р.А.Сулис, *ЖЭТФ* **50**, 1279 (1966).
 4. И.В.Левинсон, Э.И.Рашба, *УФН* **111**, 693 (1973).
 5. М.В.Клейн, *Рассеяние света в твердых телах*, Под ред. М.Кардоны, М.: Мир, 1979, с. 174.
 6. Б.Х.Байрамов, Г.Ирмер, И.Монеке, В.В.Топоров, *Письма в ЖЭТФ* **41**, 349 (1985).
 7. J.Monecke, G.Irmer, В.Н.Вайрамов et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **138**, 685 (1986); **142**, 237 (1987).
 8. E.Burnstein, M.Cardona, D.J.Lockwood et al., in: *NATO ASI, B: Physics*, **273**, Eds. D.J.Lockwood and J. Young, Plenum, NY, 1991.
 9. Б.Х.Байрамов, В.А.Войтенко, И.П.Ипатова, *УФН* **163**, 67 (1993).
 10. В.Н.Вайрамов, В.А.Войтенко, and И.П.Ипатова, *Phys. Reports* **229**, (1993).
 11. Б.Х.Байрамов, В.А.Войтенко, И.П.Ипатова и др., *ФТП* **28**, 913 (1994).
 12. В.Н.Вайрамов, В.А.Войтенко, И.П.Ипатова et al., *Phys. Rev. B* **50**, 14923 (1994).
 13. P.Galtier and G.Martinez, *Phys. Rev. B* **38**, 10542 (1988).
 14. В.Н.Вайрамов, В.В.Топоров, N.V.Agrinskaya et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **146**, K161 (1988).
 15. P.J.Dean, D.J.Robbins, and S.G.Bishop, *Solid State Commun.* **32**, 379 (1979).