

УДК 621.315.592

**ДИНАМИКА ВЫСТРАИВАНИЯ
ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ЦЕНТРОВ Cu_{Ga} В GaAs
ПРИ ДАВЛЕНИИ ВДОЛЬ ОСИ [001]**

*Н. С. Аверкиев, А. А. Гуткин, Е. Б. Осипов,
В. Е. Седов, А. Ф. Цацульников*

Рассмотрено влияние процесса рекомбинации электронно-дырочных пар через ян-теллеровский центр Cu_{Ga} в GaAs на степень его выстраивания в условиях давления P вдоль оси [001]. Показано, что увеличение темпа рекомбинации может привести к уменьшению степени выстраивания центров, которое проявляется в уменьшении поляризации фотолюминесценции с увеличением интенсивности возбуждающего света. Этот эффект обнаружен и экспериментально исследован в p -GaAs при температуре ~ 2 К. На основании анализа результатов эксперимента установлено, что постоянная времени выстраивания центров составляет $(2-40) \cdot 10^{-5}$ с при $P=0$ и уменьшается с увеличением P до ~ 600 бар приблизительно на два порядка.

В [1-4] показано, что центр Cu_{Ga} в GaAs, вызывающий полосу фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом около 1.36 эВ, в излучающем состоянии искажен из-за эффекта Яна—Теллера и имеет симметрию D_{2d} или D_2 . Выделенная ось центра может быть равновероятно направлена вдоль любой из осей $\langle 100 \rangle$ кристалла. При давлении P вдоль одной из этих осей центры стремятся выстроиться так, чтобы выделенная ось была параллельна P , что приводит к поляризации ФЛ [5]. Такое выстраивание происходит вследствие того, что атомы, окружающие Cu_{Ga} и образующие вместе с ним комплекс симметрии D_{2d} или D_2 , изменяют свое равновесное положение [1, 5]. Кинетика этого процесса до настоящего времени не была известна. Одним из проявлений конечности времени выстраивания τ может быть задержка изменения поляризации примесной ФЛ при скачкообразном изменении давления. Измерения, проведенные в [5] при температуре 4.2 К, не обнаружили такой задержки, что означало, что τ значительно меньше постоянной времени, характеризующей инерционность механической системы и измерительной установки (~ 2 с).

В настоящей работе показано, что в примесной люминесценции, вызванной генерацией электронно-дырочных пар, может существовать и другое проявление инерционности выстраивания исследуемых центров. Оно связано с тем, что в состоянии, возникающем после излучательного захвата электрона, ян-теллеровское искажение центра значительно уменьшается [4]. В силу этого после излучения центры могут быть частично разориентированы либо вообще статически не искажены. Выстраивание таких центров при последующем захвате дырок (переходе в излучающее состояние) происходит с постоянной времени τ . Поэтому поляризация ФЛ в условиях сжатия вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$ при увеличении интенсивности возбуждающего света, т. е. уменьшении промежутка времени между актами излучения фотона отдельным центром, может уменьшаться. Это произойдет, если промежуток времени между захватом дырки и захватом электрона центром будет сравним с τ или меньше его.

Целью настоящей работы являлось обнаружение и исследование этого эффекта. В ранних работах [1-6] он не проявлялся, так как измерения проводились при низких интенсивностях возбуждающего света (плотность потока фотонов была меньше $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

1. Эксперимент

Образцы GaAs : Cu получались диффузией Cu из напыленного на образец слоя при температурах 700 и 1000 °C (образцы Cu16 и Cu18 соответственно). Исходный материал имел концентрацию электронов $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. После диффузии образцы были *p*-типа. Температурная зависимость постоянной Холла в области температур 77—300 K обнаруживала один акцепторный уровень $E_A + 0.15$ эВ, принадлежащий CuGa. Концентрация этих акцепторов N_A составляла $\sim 4 \cdot 10^{16}$ (Cu16) и $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (Cu18). Интенсивность исследуемой полосы ФЛ с максимумом около 1.36 эВ, связанной с захватом электронов на уровень $E_A + 0.15$ эВ, превышала интенсивность всех других полос в области энергий фотонов 0.9—1.52 эВ примерно на полтора порядка.

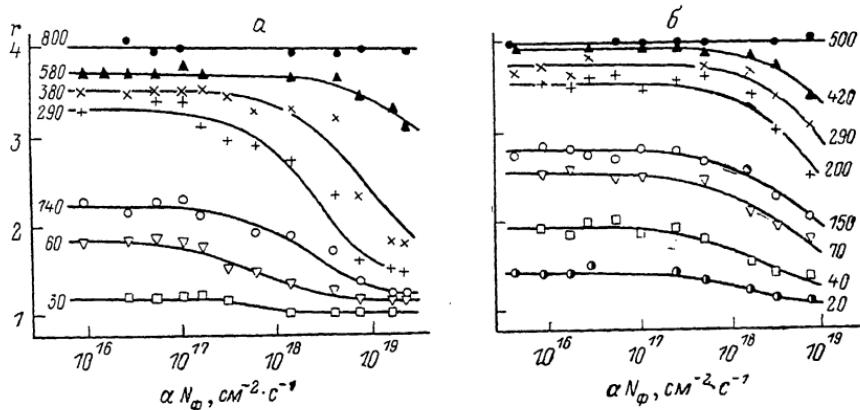


Рис. 1. Зависимость поляризации фотoluminesценции от интенсивности возбуждающего света.

Точки — эксперимент. Сплошные кривые — расчет, согласно соотношению (6). Цифры около кривых указывают величины давления в бар. а — образец Cu16, б — образец Cu18.

ФЛ возбуждалась лазером ЛГН-402 (энергия фотонов 2.54 эВ), мощность излучения которого изменялась в широких пределах с помощью фильтров или путем изменения тока возбуждения. ФЛ наблюдалась в направлении, перпендикулярном оси давления [001] при температуре ~ 2 K в интервале плотностей потока фотонов, поглощаемых в образце, $N_\phi = (5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{21}) \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. При измерениях поляризации ФЛ щели монохроматора устанавливались достаточно широкими, чтобы измеренное поляризационное отношение r соответствовало интегральной по полосе величине.

Если захват электрона из *s*-зоны на уровень $E_A + 0.15$ эВ происходит только посредством излучения фотона, время между актами излучения фотона отдельным центром в стационарных условиях пропорционально произведению скорости рекомбинации пар R на внутренний квантовый выход α рекомбинационного излучения в исследуемой полосе. Величина α была определена сравнением с эталонным образцом. Она слабо зависела от N_ϕ и составляла $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ для образцов Cu16 (внешний квантовый выход излучения $\sim 3.5 \cdot 10^{-4}$) и $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ для образцов Cu18. Меньшее значение α для Cu18, по-видимому, связано с загрязнением центрами безызлучательной рекомбинации из-за более высокой температуры диффузии.

Результаты измерений зависимости r от N_ϕ при различных давлениях вдоль оси [001] показаны на рис. 1. Отметим прежде всего, что действительно наблюдается уменьшение r с ростом N_ϕ . Оно не связано с нагрева-

нием образца возбуждающим светом, так как поляризация ФЛ мелкого акцептора в том же образце в исследованном диапазоне N_ϕ не изменялась. При больших концентрациях CuGa (образцы Cu18) начало падения r смещается в область более высоких αN_ϕ . Укажем также, что при низких N_ϕ , а в случае небольших давлений и при высоких N_ϕ на кривой $r=f(N_\phi)$ наблюдаются участки, где r не зависит от уровня возбуждения. При давлениях выше ~ 500 бар r перестает зависеть от N_ϕ .

2. Теория

Рассмотрим более подробно процессы выстраивания центров CuGa при давлениях вдоль оси [001] и непрерывной генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар, основываясь на модели центра CuGa, развитой в [1-4]. В этих условиях система CuGa+электронно-дырочная пара может находиться в одном из следующих трех состояний. 1) Начальное состояние перед излучением (I). Центр нейтрален (Cu^0_{Ga}) и связывает две дырки [3, 4]. Имеется дырка в v -зоне и электрон в c -зоне. 2) Конечное состояние после излучения (II). Центр, захвативший электрон, становится однократно отрицательно заряженным (Cu^-_{Ga}) и связывает одну дырку. Существует дырка в v -зоне. 3) Конечное состояние после захвата дырки из v -зоны (III). Центр снова становится нейтральным. Свободные электрон и дырка отсутствуют. Адиабатические потенциалы, соответствующие этим состояниям, рассмотрены в [4]. В состояниях I и III они отличаются только по абсолютной величине на ширину запрещенной зоны.

Рассмотрим случай [4, 6], когда нижняя ветвь адиабатических потенциалов в пространстве обобщенных координат Q в состояниях I и III имеет три эквивалентных при нулевой деформации минимума X , Y , Z

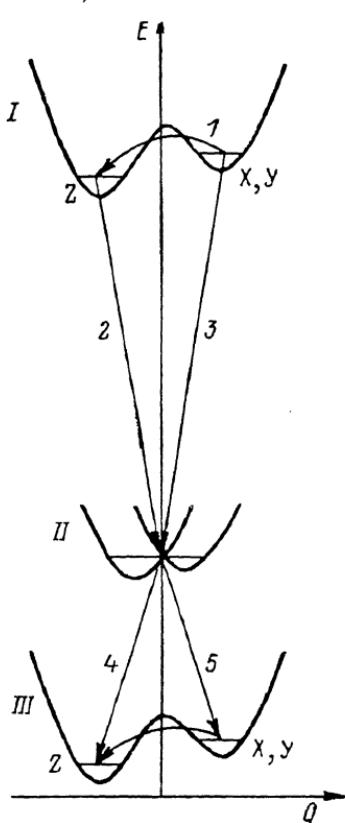


Рис. 2. Схематическое изображение адиабатических потенциалов системы CuGa+электронно-дырочная пара и переходов, происходящих между возможными ее состояниями I, II и III в условиях непрерывной генерации пар и рекомбинации их через центр CuGa. Переход 1 изображает процесс выстраивания центров с постоянной времени τ . Переходы 2—5 включают процессы с участием фононов.

(рис. 2), которые соответствуют ориентациям выделенной оси примесного комплекса вдоль направлений x ([100]), y ([010]) или z ([001]). Давление $P \parallel [001]$ смещает минимум Z вниз, а минимумы X и Y — на одну и ту же величину вверх (рис. 2). Для перехода системы из минимумов X и Y в минимум Z требуется преодолеть барьер. Скорость таких переходов характеризуется постоянной времени τ .

В состоянии II CuGa связывает только одну дырку. Поэтому эффект Яна—Теллера слабее (минимумы адиабатических потенциалов мельче) и расщепление состояний центра при деформации меньше [4].

Степень выстраивания центров непосредственно после перехода в состояние III (захвата центром CuGa дырки из v -зоны), вообще говоря, зависит от адиабатических потенциалов и волновых функций системы как в состоянии III, так и в состоянии II. Поэтому роль переходов I \rightarrow II \rightarrow III в изменении степени выстраивания центров в состоянии III

(и, следовательно, I) удобно характеризовать феноменологическим параметром A , равным относительной вероятности для центра CuGa после перехода II \rightarrow III оказаться в минимуме Z (т. е. быть выстроенным вдоль оси z). Тогда вероятность оказаться в минимумах X и Y будет $1-A$. При $P=0$, как очевидно из полной симметрии адиабатических потенциалов, $A=1/3$. Сечение захвата дырки центром CuGa значительно превосходит сечение захвата электрона центром CuGa. Поэтому можно считать, что после акта излучения света центры захватывают дырки мгновенно, и при постоянном освещении в кристалле практически существуют только центры CuGa⁰.

Концентрация N_z -центров, выстроенных параллельно P внутри элементарного объема, определяется несколькими процессами.

Она увеличивается в результате переориентации центров (переход 1 на рис. 2). Скорость этого процесса

$$u_1 = \frac{\Delta (N_x + N_y)}{\tau} = \frac{N_x - N_{x0} + N_y - N_{y0}}{\tau} = \frac{N_T - N_z - 2N_0}{\tau},$$

где $N_x + N_y + N_z = N_T$, N_x и N_y — концентрации центров, выстроенных вдоль x и y , а $N_{x0} = N_{y0} = N_0$ — равновесные значения N_x и N_y при данном P . N_z может увеличиваться также за счет центров, которые до рекомбинации были ориентированы по x или по y , а после излучения и повторного захвата дырки оказались ориентированными по z (переход 3—4 на рис. 2). Скорость этого процесса

$$u_2 = A \frac{N_x + N_y}{N_T} \alpha_0 R = A \frac{N_T - N_z}{N_T} \alpha_0 R,$$

где α_0 — доля рекомбинации через центры CuGa.

N_z может уменьшаться за счет центров, которые были ориентированы по z , а после излучения и захвата дырки оказались ориентированными по x или по y (переход 2—5 на рис. 2). Скорость этого процесса

$$u_3 = (1 - A) \frac{N_z}{N_T} \alpha_0 R.$$

В выражениях для u_2 и u_3 предполагается, что вероятность захвата носителей не зависит от ориентации выделенной оси центра.

В стационарных условиях $u_1 + u_2 - u_3 = 0$, откуда следует

$$N_z = N_T \frac{(N_T - 2N_0)/\tau + A\alpha_0 R}{N_T/\tau + \alpha_0 R}. \quad (1)$$

В общем случае R и, следовательно, N_z зависят от положения рассматриваемого элементарного объема внутри полупроводника. В дальнейшем для простоты будем предполагать, что рекомбинация происходит равномерно в слое кристалла толщиной L , а вне этого слоя равна нулю. Это позволяет считать, что R распределена однородно по излучающему объему кристалла.

Излучение отдельного центра поляризовано так, что интенсивность света с электрическим вектором, параллельным выделенной оси центра, относится к интенсивности света с электрическим вектором, лежащим в плоскости, перпендикулярной этой оси, как 4 : 1 [1, 4].¹ Поэтому, если $P \parallel z$ и ФЛ наблюдается в направлении, перпендикулярном оси z , поляризационное отношение равно

$$r = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{N_x + N_y + 4N_z}{N_x + 4N_y + N_z} = 2 \frac{3N_z + N_T}{5N_T - 3N_z}, \quad (2)$$

¹ Для центров, ориентированных перпендикулярно оси давления, это соотношение несколько меняется с давлением. Оценки показывают, что при $P \leq 500$ бар оно уменьшается на $\sim 20\%$. Мы не будем учитывать эту зависимость.

где $I_{\parallel, \perp}$ — интенсивности света с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным z .

Подставив (1) в (2), получим

$$r = \frac{2(2N_T - 3N_0)/\tau + (1 + 3A) \alpha_0 R}{(N_T + 3N_0)/\tau + 0.5(5 - 3A) \alpha_0 R}. \quad (3)$$

При достаточно малых R , когда $N_T/\alpha_0 R \gg \tau$, т. е. время между актами излучения фотона отдельным центром значительно превышает τ , r не зависит от R и принимает равновесное значение

$$r_0 = \frac{2(2N_T - 3N_0)}{N_T + 3N_0}. \quad (4)$$

При достаточно больших R , когда справедливо противоположное неравенство, r также не зависит от R и равно

$$r_\infty = \frac{2(1 + 3A)}{5 - 3A}. \quad (5)$$

В случае неоднородного распределения R участки постоянства r в зависимости $r(R)$ сохраняются, однако их границы могут сместиться.

3. Обсуждение результатов эксперимента

Для сравнения (3) с экспериментом необходимо знать скорость рекомбинации пар через центры CuGa $\alpha_0 R$. Если, как предполагалось, эта рекомбинация происходит равномерно в слое толщиной L , то в стационарных условиях $R=N_\phi/L$. Можно также считать, что захват электронов центрами CuGa происходит в основном с испусканием фотона [7], т. е. $\alpha_0=\alpha$. Тогда выражение (3) принимает вид

$$r = \frac{2(2N_T - 3N_0)L/\tau + (1 + 3A)\alpha N_\phi}{(N_T + 3N_0)L/\tau + 0.5(5 - 3A)\alpha N_\phi}. \quad (6)$$

Это выражение использовалось для аппроксимации экспериментальных зависимостей, полученных при различных давлениях (рис. 1), путем подбора N_0 , τ/L и A . При этом сначала по горизонтальным участкам зависимости $r=f(\alpha N_\phi)$ в области низких и высоких значений αN_ϕ (т. е. низких и высоких значений R) определялись величины N_0 и A на основании соотношений (4) и (5), а затем подбиралась величина τ/L . Если в исследованном диапазоне αN_ϕ горизонтальный участок зависимости $r=f(\alpha N_\phi)$ при больших αN_ϕ не наблюдался (в силу невыполнения условия $N_T/\alpha_0 R \ll \tau$), величина A подбиралась совместно с величиной τ/L .

В рассматриваемой модели величины A и τ для образцов Cu16 и Cu18 при данной относительной деформации должны совпадать. Для низколегированных образцов Cu16 $\varepsilon=P/(C_{11}-C_{12})$, где $C_{11}=12.26 \cdot 10^{11}$ дин/см², $C_{12}=5.71 \cdot 10^{11}$ дин/см² — упругие модули GaAs. Для образцов Cu18, в которых концентрация CuGa высока, ε больше из-за эффекта размягчения [8] и может быть определена из экспериментальных зависимостей $r_0=f(P)$ для образцов Cu16 и Cu18 на основании того, что равным величинам ε в разных образцах соответствуют равные r [4, 8].

Зависимость величин A и τ/L , полученных из сопоставления (6) с экспериментом (рис. 1) от относительной деформации ε для образцов Cu16 и Cu18, представлена на рис. 3.

Прежде всего отметим, что вероятность A с увеличением ε растет от $\sim 1/3$ до ~ 1 , как и следовало ожидать для центра, описываемого моделью [1, 4, 6], в случае, если константа деформационного потенциала состояния, связывающего одну дырку (состояние II), отрицательна (т. е. при давлении основным становится состояние, соответствующее проекции момента дырки $\pm 1/2$ на ось давления).

Величины τ/L для образцов Cu16 и Cu18 отличаются примерно в 45 раз, что связано с различием в L . Характеристический параметр L должен быть близок к диффузионной длине носителей l , или к эффективной глубине поглощения возбуждающего ФЛ света K^{-1} , если $l_b < K^{-1}$. В образцах Cu18 l_b не превышает ~ 0.3 мкм [9-12] (тогда для образцов Cu16 $l_b \leq 15$ мкм, что представляется разумным [9-12]). Так как $K^{-1}=0.1$ мкм, можно заключить, что для образцов Cu18 $L=0.1-0.3$ мкм. Поэтому из зависимостей τ/L , приведенных на рис. 3, следует, что $\tau=(4-12) \cdot 10^{-5}$ с при $\epsilon \rightarrow 0$. Оценки показывают, что принятая нами упрощенная модель распределения скорости рекомбинации по глубине образца может при-

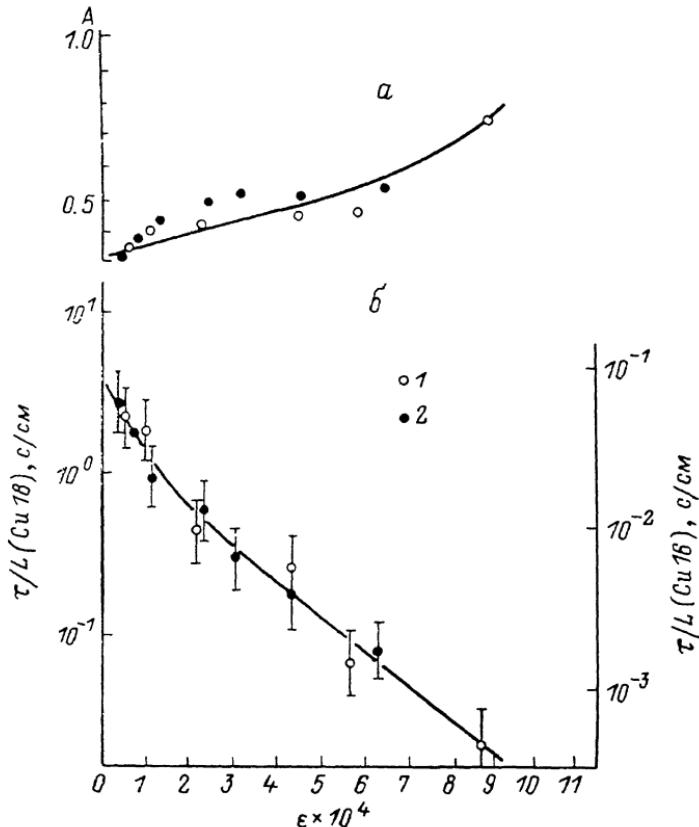


Рис. 3. Зависимость параметра A (а) и постоянной времени выстраивания центров τ (б) от относительной деформации.
1 — Cu16, 2 — Cu18.

вести к заниженным, но не более чем в ~ 2 раза значениям τ/L . Учитывая это, а также величины случайных и возможных систематических ошибок измерений, можно считать, что $\tau=(2-40) \cdot 10^{-5}$ с.

Таким образом, время выстраивания центров при ~ 2 К относительно велико. Это свидетельствует о существовании потенциального барьера, препятствующего выстраиванию, т. е. о существовании в состоянии, связывающем две дырки, трех минимумов на нижней ветви адабатического потенциала, соответствующих трем различным ориентациям оси центра, как и предполагалось в разделе 2. С увеличением относительной деформации от нуля до $\sim 9 \cdot 10^{-4}$ τ уменьшается на ~ 2 порядка (рис. 3), что вызвано уменьшением высоты барьера для перехода из минимумов X , Y в минимум Z .

При 77 К падение поляризационного отношения при увеличении N_ϕ в исследованном диапазоне не наблюдалось. Это означает уменьшение τ с повышением температуры, что также согласуется с существованием барьера.

Таким образом, в настоящей работе предсказан и обнаружен эффект разориентации ян-тэллеровского примесного центра в процессе рекомбинации через него электронно-дырочных пар. Этот эффект может существовать, если внешнее воздействие, вызывающее частичное выстраивание центров в начальном состоянии (I), не достаточно, чтобы вызвать такое же выстраивание в промежуточном состоянии (II) (рис. 2). Он проявляется в уменьшении степени поляризации примесной ФЛ при достаточно больших интенсивностях возбуждающего света. В принципе, как видно из теоретического рассмотрения, может существовать и противоположный эффект — увеличение выстраивания в процессе рекомбинации пар, когда $r_\infty > r_0$ (формулы (4), (5)). Такая ситуация реализуется, если $A(\varepsilon) > N_{z0}(\varepsilon)/N_t$, где $N_{z0}(\varepsilon)$ — равновесная концентрация центров, выстроенных при данной деформации параллельно оси давления z .

Проведенные исследования также показывают, что в отсутствие внешнего давления направление выделенной оси ян-тэллеровского центра Си₆ в GaAs периодически меняется. Среднее время, в течение которого ориентация центра сохраняется, при температуре ~ 2 К составляет $(2-40) \cdot 10^{-5}$ с.

Авторы благодарны Д. З. Гарбузову и В. П. Чалому за предоставленный образец с известным квантовым выходом ФЛ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А. ФТТ, 1982, т. 24, № 7, с. 2046—2052.
- [2] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А. ФТП, 1983, т. 17, № 1, с. 97—102.
- [3] Аверкиев Н. С., Ветров В. А., Гуткин А. А., Меркулов И. А., Никитин Л. Н., Решина И. И., Романов Н. Г. ФТП, 1986, т. 20, № 9, с. 1617—1622.
- [4] Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е. ФТП, 1987, т. 21, № 3, с. 415—420.
- [5] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А. ФТП, 1981, т. 15, № 10, с. 1970—1977.
- [6] Аверкиев Н. С., Адамия З. А., Аладашвили Д. И., Аширов Т. К., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е. ФТП, 1987, т. 21, № 3, с. 421—426.
- [7] Glinchuk K. D., Prokhorovich A. V. Phys. St. Sol. (a), 1975, vol. 29, N 2, p. 339—345.
- [8] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е. ФТТ, 1986, т. 28, № 10, с. 2959—2964.
- [9] Гуткин А. А., Наследов Д. Н., Седов В. Е. ФТТ, 1965, т. 7, № 1, с. 81—87.
- [10] Hwang C. J. J. Appl. Phys., 1969, vol. 40, N 9, p. 3731—3739.
- [11] Rao-Sabib T. S., Wittry D. R. J. Appl. Phys., 1969, vol. 40, N 9, p. 3745—3750.
- [12] Кустов В. Г., Орлов В. П. ФТП, 1969, т. 3, № 11, с. 1728—1730.

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

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.