

Особенности температурной зависимости поляризации фотолюминесценции комплексов вакансия $\text{Ga-Sn}_{\text{Ga}}(\text{Si}_{\text{Ga}})$ в GaAs при резонансном поляризованном возбуждении

© А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 июня 1998 г. Принята к печати 2 июля 1998 г.)

При различных температурах измерены спектры возбуждения и наведенная поляризация полосы фотолюминесценции с максимумом вблизи энергии фотонов 1.18 эВ в $n\text{-GaAs}$, легированном Sn или Si с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Показано, что температурная зависимость наведенной поляризации этой фотолюминесценции, связанной с комплексами $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ или $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$, в области температур 77–230 К близка к соответствующей зависимости для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$. Вместе с тем обнаружено слабое падение наведенной поляризации с ростом температуры в диапазоне 77–125 К, отсутствующее для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$. Предполагается, что это отличие вызвано существованием в поглощающем и излучающем состояниях комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ возбужденных конфигураций, заселенность которых в поглощающем состоянии увеличивается с температурой. Различие в полной энергии возбужденной и основной конфигураций поглощающего состояния составляет 10–20 мэВ для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ и 15–30 мэВ для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$.

1. Введение

Как известно, широкая полоса фотолюминесценции с максимумом вблизи энергии фотонов 1.18 эВ в $n\text{-GaAs}$ связывается с комплексами вакансия Ga-донор и вызывается рекомбинацией дырок, захваченных этими комплексами, с электронами из зоны проводимости или локализованных состояний вблизи ее дна [1–4]. Ряд характеристик этой фотолюминесценции в $n\text{-GaAs}$, легированном различными донорами (Te, Sn или Si), качественно совпадает, а количественно различается очень мало [1–5]. Исключение составляют зависимости поляризации низкотемпературной фотолюминесценции от величины одноосного давления (P) вдоль кристаллографических направлений [111] или [110]. Эти зависимости для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ при температурах жидкого гелия содержат ступенчатое возрастание линейной поляризации фотолюминесценции при $P \simeq 4\text{--}6 \text{ кбар}$ [5,6], в то время как для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$, подобное изменение поляризации наблюдается при $P \approx 0$ [7]. Подобное различие в поведении поляризации излучения указанных комплексов объясняется разницей в положении донора относительно вакансии в комплексах $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ ($V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$). Благодаря этой разнице три ян-теллеровские эквивалентные моноклинные конфигурации комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ с плоскостью симметрии, проходящей через исходную тригональную ось $V_{\text{Ga}}\text{--Te}_{\text{As}}$, в комплексах $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ заменяются одной моноклинной и двумя триклинными конфигурациями и имеют различную полную энергию [5,8]. При этом, однако, разница в энергиях этих конфигураций не слишком велика. В случае приложения к кристаллу одноосного давления в некоторых группах подобных комплексов с определенным расположением их компонент относительно направления давления оси оптических диполей конфигураций

с более высокой энергией оказываются ближе к оси давления, чем ось диполя основной конфигурации. В этих группах комплексов с возрастанием величины P различие между энергиями основной и возбужденной конфигураций будет уменьшаться и при значении давления выше некоторой величины P_{cr} основной станет конфигурация, энергия которой при $P = 0$ была выше. При низких температурах это вызовет переход указанных групп комплексов в новую конфигурацию (выстраивание дисторсий) и резкое изменение поляризации излучения всей совокупности комплексов в кристалле. В комплексах $V_{\text{Ga}}\text{--Te}_{\text{As}}$ все три конфигурации при $P = 0$ имеют одинаковую энергию и поэтому выстраивание дисторсий и ступенчатое изменение поляризации излучения при низких температурах происходит сразу же при увеличении P от нулевого значения. Следует отметить, что описанные процессы переходов между конфигурациями имеют место в поглощающем состоянии, т.е. состоянии, предшествующем локализации на дефекте дырки, которая впоследствии излучательно рекомбинирует с электроном. В излучающем состоянии, образуемом после захвата дырки или после оптического возбуждения электрона с комплекса в зону проводимости, конфигурация комплекса сохраняется [9,10], т.е. возбужденные конфигурации существуют и в излучающем состоянии. Следует ожидать, что заселение возбужденных конфигураций поглощающего состояния комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ возможно и при повышении температуры и, если их параметры заметно отличаются от параметров основной конфигурации, они должны наблюдаться в различных явлениях. Обнаружение подобных эффектов могло бы служить дальнейшим подтверждением описанной выше модели комплексов, содержащих донор во второй координационной сфере вакансии, и позволило бы получить информацию о свойствах их возбужден-

ных конфигураций. С этой целью в настоящей работе исследованы температурные зависимости поляризации фотолюминесценции комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Si_{Ga}$ при резонансном возбуждении комплексов линейно поляризованным светом.

2. Эксперимент и его результаты

Образцы n -GaAs, исследовавшиеся в настоящей работе, имели концентрацию электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и были вырезаны из легированного во время выращивания кристалла n -GaAs:Sn, полученного методом Чохральского,

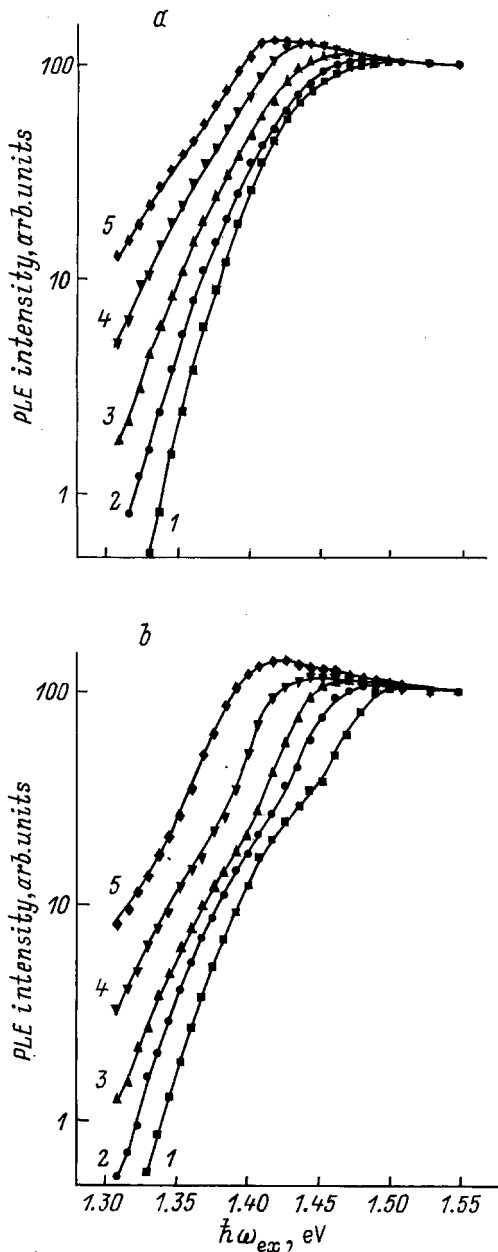


Рис. 1. Спектры возбуждения фотолюминесценции комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ (a) и $V_{Ga}Si_{Ga}$ (b). Температура, К: 1 — 78, 2 — 120, 3 — 160, 4 — 200, 5 — 240.

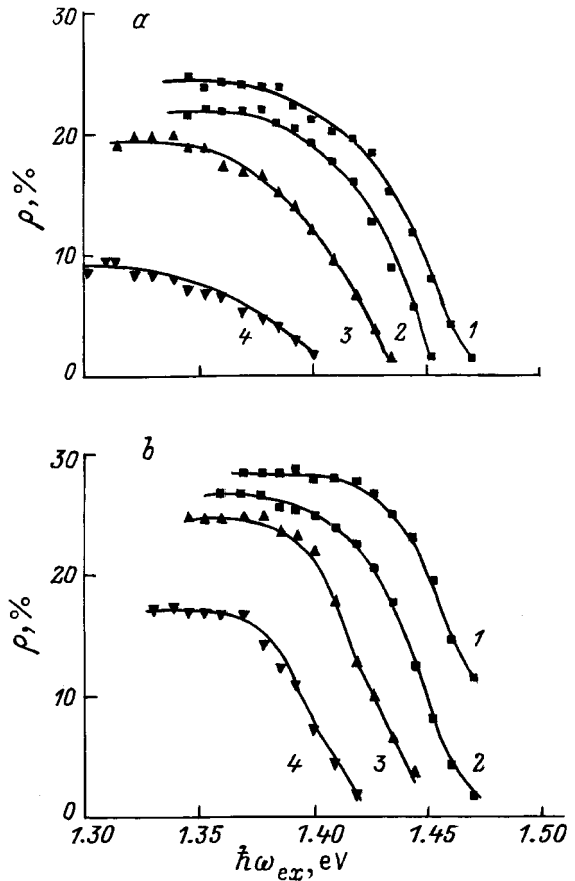


Рис. 2. Распределение наведенной поляризации комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ (a) и $V_{Ga}Si_{Ga}$ (b) по спектру возбуждения. Температура, К: 1 — 78, 2 — 120, 3 — 160, 4 — 200.

и кристалла n -GaAs:Si, полученного методом направленной кристаллизации. Вызываемая комплексами $V_{Ga}Sn_{Ga}$ или $V_{Ga}Si_{Ga}$ широкая полоса фотолюминесценции с максимумом при энергии фотонов $\sim 1.18 \text{ эВ}$ является доминирующей в подобных образцах в диапазоне температур 2–200 К при возбуждении фотолюминесценции светом из собственной полосы поглощения.

Методика исследования этой полосы была аналогична использовавшейся ранее в работах [5,8,10]. Спектры ее возбуждения при различных температурах T представлены на рис. 1. Их поведение при повышении температуры характеризуется сдвигом в длинноволновую область спектра и уширением длинноволнового края полосы. Оно практически не отличается от поведения соответствующих спектров комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ [10].

Поляризация фотолюминесценции, наведенная резонансным возбуждением комплексов поляризованным светом с энергией фотонов меньше ширины запрещенной зоны, измерялась нами в ортогональной схеме, когда возбуждающий фотолюминесценцию световой поток распространялся вдоль кристаллографической оси [110], а фотолюминесценция наблюдалась в направлении [001]. Электрический вектор возбуждающего света был парал-

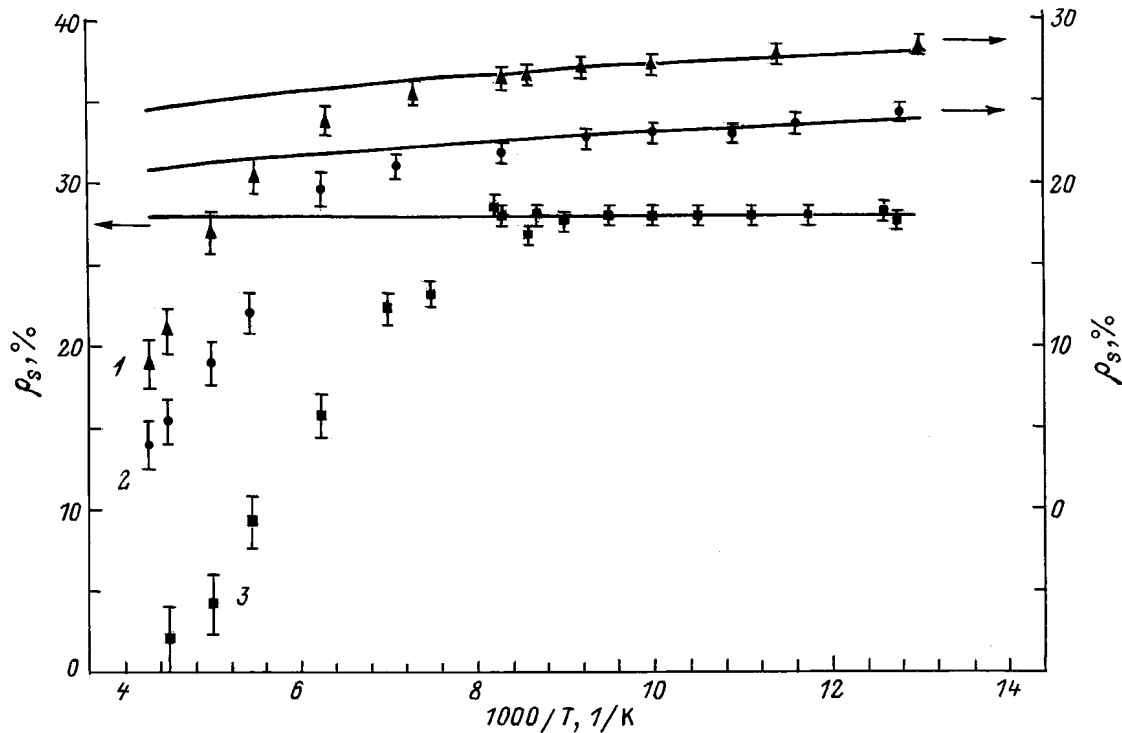


Рис. 3. Температурная зависимость ρ_s для комплексов V_{GaSiGa} (1), V_{GaSnGa} (2) и V_{GaTeAs} (3). Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет согласно выражению (1) при следующих значениях параметров: 1 — $\rho_1 = 29\%$, $\rho_2 = 0$, $\Delta W_0 = 16$ мэВ, $\gamma = 0.2$; 2 — $\rho_1 = 26\%$, $\rho_2 = 0$, $\Delta W_0 = 10$ мэВ, $\gamma = 0.2$; 3 — $\rho_1 = 28\%$, $\rho_2 = 28\%$, $\Delta W_0 = 0$, $\gamma = 1$.

лелен оси [110]. В подобной геометрии эксперимента наведенная поляризация комплексов вакансия–донор в n -GaAs при низких температурах достаточно высока [5,8], что позволяет определять ее небольшие изменения с температурой. Измерения степени наведенной поляризации ρ проводились для излучения в полосе шириной ~ 50 мэВ вблизи максимума фотолюминесценции, вызываемой исследуемыми комплексами. Распределение ρ по спектру возбуждения при различных температурах показано на рис. 2. Если температуры не слишком велики, то в спектрах ρ при небольших энергиях фотонов возбуждающего света ($\hbar\omega_{\text{ex}}$) наблюдается насыщение, а при увеличении $\hbar\omega_{\text{ex}}$ величина ρ падает (рис. 2). Как и в случае комплексов V_{GaTeAs} [10], можно предположить, что величина ρ в насыщении ρ_s соответствует ситуации, в которой отсутствует генерация возбуждающим светом свободных дырок, которые затем могли бы захватываться комплексами. Зависимость ρ_s от температуры представлена на рис. 3. Резкое падение ρ_s в области высоких температур подобно такому же падению, наблюдавшемуся для комплексов V_{GaTeAs} [10], и обусловлено термической эмиссией дырок, образующихся на комплексах при оптическом возбуждении электронов в зону проводимости, и последующим равновероятным обратным захватом части этих дырок на комплексы с любой ориентацией дисторсий [10]. Этот процесс должен сопровождаться сильным уменьшением интенсивности фотолюминесценции комплексов и увеличением интенсивности краевой

фотолюминесценции [10], которые и наблюдались для исследуемых образцов в соответствующем диапазоне температур. Поскольку величины отношения интенсивностей краевой фотолюминесценции и фотолюминесценции комплексов при низкой температуре для комплексов V_{GaSnGa} , V_{GaSiGa} и V_{GaTeAs} в образцах с одинаковой концентрацией электронов при возбуждении фотолюминесценции за счет межзонных оптических переходов по порядку величины совпадают, можно предположить, что времена жизни излучающего состояния комплексов близки. Тогда, как и в случае комплексов V_{GaTeAs} [10], существование резкого падения степени наведенной поляризации фотолюминесценции комплексов V_{GaSnGa} и V_{GaSiGa} только в области термической эмиссии дырок с комплексов в валентную зону (энергия активации ~ 0.18 эВ) означает, что барьеры между различными конфигурациями излучающего состояния V_{GaSnGa} и V_{GaSiGa} не ниже ~ 0.2 эВ.

Наряду с резким падением ρ_s при высоких температурах для комплексов V_{GaSnGa} и V_{GaSiGa} в области средних температур (77–120 К) наблюдается слабое уменьшение ρ_s с ростом T , которое отсутствует для комплексов V_{GaTeAs} (рис. 3). Подобное отличие, как указывалось во введении, может быть связано с существованием в комплексах V_{GaSnGa} и V_{GaSiGa} возбужденных конфигураций поглощающего состояния, энергии которых не сильно отличаются от энергии основной конфигурации.

3. Анализ температурной зависимости степени поляризации в области температур до 120 К

Для качественного и количественного описания роли возбужденных конфигураций в температурной зависимости наведенной поляризации фотолюминесценции комплексов мы рассмотрим модель, в которой комплекс $V_{Ga}Sn_{Ga}$ или $V_{Ga}Si_{Ga}$ имеет одну основную конфигурацию и ее симметрия моноклинна [8]. В этом случае в каждом комплексе существуют две эквивалентные возбужденные конфигурации триклинной симметрии [3,8], направления оптических диполей в которых расположены симметрично относительно плоскости типа (110), содержащей исходные положения узлов Ga-подрешетки, занимаемых V_{Ga} и донором [8]. Эта модель представляется более естественной, чем рассматриваемая ранее (см., например, [5,6]) модель, в которой две триклинные конфигурации являются основными, а моноклинная — возбужденной [8]. Поскольку в триклинных конфигурациях локализованная на комплексе дырка находится ближе к донору, чем в основной конфигурации, влияние донора на вакансионноподобные орбитали дырки будет сильнее. Это вызовет более сильное отклонение направления оптического диполя комплекса от оси типа [111], соответствующей направлению диполя изолированной вакансии, подверженной эффекту Яна–Теллера, чем такое отклонение в основной конфигурации. Вследствие этого степень поляризации излучения совокупности комплексов, находящихся в возбужденных конфигурациях (ρ_2), будет ниже степени поляризации излучения совокупности комплексов, находящихся в основной конфигурации (ρ_1). Благодаря относительно невысокой энергии возбужденных конфигураций и большой ширине полос возбуждения и фотолюминесценции комплексы, находящиеся в этих конфигурациях, переводятся в излучающее состояние при поглощении фотонов той же энергии, что и комплексы, находящиеся в основной конфигурации, и в регистрируемой части полосы фотолюминесценции присутствует излучение дефектов, находящихся в обеих конфигурациях. В этих условиях увеличение заселенности возбужденных конфигураций поглощающего состояния при сохранении конфигурации после возбуждения должно приводить к уменьшению степени поляризации суммарного излучения ρ_s , измеряемой в экспериментах.

Считая, что в условиях эксперимента сохраняется больцмановское распределение дефектов в поглощающем состоянии по различным конфигурациям, легко получить, что степень поляризации наблюдаемого излучения связана с параметрами дефекта следующим соотношением:

$$\rho_s = \frac{\rho_1 + 2\rho_2\gamma \exp(-\Delta W_0/kT)}{1 + 2\gamma \exp(-\Delta W_0/kT)}, \quad (1)$$

где ΔW_0 — разница энергий возбужденных и основной конфигураций поглощающего состояния, γ — отношение интенсивностей фотолюминесценции совокупностей

дефектов, находящихся в возбужденной и основной конфигурациях, при условии равенства их концентраций, k — постоянная Больцмана. Отличие γ от 1 вызывается не только различиями в волновых функциях локализованного в разных конфигурациях носителя, но и разницей в спектрах возбуждения и излучения дефектов в этих конфигурациях. Величина ρ_1 представляет собой степень поляризации излучения при гелиевых температурах, когда возбужденные конфигурации не заселены, и была определена в работе [8]. Для использованной в настоящей работе геометрии эксперимента и поляризации возбуждающего света мы далее принимали $\rho_1 = 0.26$ для $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $\rho_1 = 0.29$ для $V_{Ga}Si_{Ga}$. Величина ρ_2 , как показывают расчеты для дефектов триклинной симметрии в однодипольном приближении (выражения для степени поляризации в этом случае приведены в работе [8]) в геометрии эксперимента, используемой в настоящей работе, не может быть меньше нуля.

Входящая в (1) разница энергий возбужденных и основной конфигурации ΔW_0 также может быть оценена из независимых измерений. Как было показано ранее [6], в случае одноосного сжатия вдоль оси [111] величина поляризационного отношения r фотолюминесценции комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ при возбуждении светом из собственной полосы поглощения, температуре 2 К и $P > 6$ кбар соответствует "насыщению" зависимости $r(P)$ после скачка r при $P = P_{cr} \approx 4.5$ кбар. Следовательно, для той группы комплексов, в которой под влиянием одноосного давления возбужденные (при $P = 0$) триклинные конфигурации поглощающего состояния стали иметь наименьшую энергию, при $P \geq 6$ кбар реализуются только эти конфигурации (больцмановское заполнение других конфигураций при $T = 2$ К пренебрежимо мало). С другой стороны, при $T = 77$ К и $P = 10$ кбар $r(P)$ достигает почти той же величины, что и при $T = 2$ К (см. рис. 4, *b* в работе [6]). Это означает, что при $T = 77$ К и $P = 10$ кбар заполненность других конфигураций в указанной выше группе центров мала. Следовательно, учитывая погрешность экспериментального определения r , которая не превышает $\pm 5\%$, разница энергий триклинной и моноклинной конфигураций при $P = 10$ кбар ΔW ($P = 10$ кбар) отрицательна и по абсолютной величине лежит в диапазоне $(2 \div 3)$ кТ ($T = 77$ К). В то же время при $P = P_{cr} \approx 4.5$ кбар $\Delta W(P = P_{cr}) = 0$ [3,6], откуда в предположении о линейности изменения ΔW с давлением следует, что

$$\Delta W_0 = -\frac{\Delta W(P)}{P - P_{cr}} P_{cr}. \quad (2)$$

Подставляя в (2) $P_{cr} = 4.5$ кбар и ΔW ($P = 10$ кбар), получим, что для комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$

$$1.6kT \lesssim \Delta W_0 \lesssim 2.5kT \quad (T = 77 \text{ К}). \quad (3)$$

Так как доминирующую роль в формировании вакансионноподобных состояний комплекса играет эффект Яна–Теллера, а не влияние донора [5,8], и комплексы

$V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ не различаются положением донора, разумно предположить, что скорости изменения энергий различных конфигураций с давлением слабо меняются с изменением химической природы донора. Тогда для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ ($P_{cr} \approx 6$ кбар при $P \parallel [111]$) [5])

$$2kT \lesssim \Delta W_0 \lesssim 3.3kT \quad (T = 77 \text{ K}). \quad (4)$$

Учитывая приведенные выше оценки, мы аппроксимировали экспериментальные зависимости $\rho_s(T)$ в области температур 77–125 К выражением (1). Было обнаружено, что наилучшее соотношение расчета и эксперимента действительно достигается, если значения ΔW_0 лежат в указанных в (3) и (4) пределах (рис. 3). В случае $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ соответствие расчета измеренной зависимости в пределах погрешностей эксперимента для $\Delta W_0 = 10$ мэВ было получено при $\rho_2 = 0 \div 22\%$, если величина γ изменялась соответственно от 0.2 до 4. Для $\Delta W_0 = 16$ мэВ $\rho_2 = 0 \div 22\%$, а $\gamma = 0.4 \div 7$. В случае $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ для $\Delta W_0 = 16$ мэВ $\rho_2 = 0 \div 26\%$ и $\gamma = 0.2 \div 6$, для $\Delta W_0 = 26$ мэВ $\rho_2 = 0 \div 26\%$ и $\gamma = 0.5 \div 13$. Для промежуточных значений ΔW_0 величины γ также имеют промежуточное значение.

Приведенные оценки представляются разумными и позволяют заключить, что рассмотренная модель комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$, предполагающая существование возбужденных конфигураций, способна объяснить наблюдаемые экспериментально особенности температурной зависимости наведенной поляризации фотолуминесценции комплексов.

Настоящая работа была частично поддержана РФФИ (грант 98-02-18327).

Список литературы

- [1] E.W. Williams. Phys. Rev., **168**, 992 (1968).
- [2] В.И. Вовненко, К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович. ФТП, **10**, 1097 (1976).
- [3] H.J. Guislain, L. De Wolf, P. Clauws. J. Electron. Mater., **7**, 83 (1978).
- [4] Z.C. Wong, C.J. Li, S.K. Wan, L.Y. Lin. J. Cryst. Growth, **103**, 38 (1990).
- [5] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **30**, 1123 (1996).
- [6] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Р. Сосновский. ФТП, **27**, 1526 (1993).
- [7] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Р. Сосновский. ФТП, **26**, 1269 (1992).
- [8] А.А. Гуткин, Т. Пиотровский, Е. Пулторак, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **32**, 40 (1998).
- [9] A.A. Gutkin, M.A. Reshchikow, V.E. Sedov. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. **200**, 217 (1997).
- [10] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **31**, 1062 (1997).

Редактор В.В. Чалдышев

Peculiarities of the temperature dependence of photoluminescence polarization of the Ga vacancy– Sn_{Ga} (Si_{Ga}) complexes in GaAs at polarized resonant excitation

A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Excitation spectra and induced polarization of the photoluminescence band with maximum at the photon energy near 1.18 eV for GaAs doped with Sn or Si up to electron concentration $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ have been measured at various temperatures. The temperature dependence of induced polarization of the photoluminescence related with the $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ or $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ complexes in the range of 77–230 K was very much similar to that for $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ complexes. Along with that, a weak decrease of the induced polarization, not detected for $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$, was observed in the temperature range of 77–125 K. The distinction has been ascribed to existence of excited configurations in the absorbing and emitting states of the $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ and $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ complexes and to an increase of the occupation of these configurations in the absorbing state with temperature. The difference in the total energies of the excited and the ground configurations of the absorbing state amounts to 10–20 meV for $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ and 15–30 meV for $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$.