

Фотолюминесценция комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ в $n\text{-GaAs}$ при резонансном поляризованном возбуждении

© Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, В.Е. Седов

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

(Получена 17 июля 2000 г. Принята к печати 26 июля 2000 г.)

Исследована при 77 К фотолюминесценция образцов GaAs:Te:Cu и GaAs:Sn:Cu n -типа с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В спектре фотолюминесценции при межзонном возбуждении доминировала широкая полоса с максимумом при энергии фотонов 1.30 эВ (GaAs:Te:Cu) или 1.27 эВ (GaAs:Sn:Cu), вызванная рекомбинацией электронов с дырками, локализованными на комплексах $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ или $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$. Обнаружено, что длинноволновый край спектра возбуждения этой фотолюминесценции при энергиях фотонов менее ~ 1.4 эВ определяется оптическим выбросом электронов с комплексов в зону проводимости или на мелкое возбужденное состояние. Значения поляризации фотолюминесценции при возбуждении поляризованным светом из этой спектральной области приводят к заключению, что исследованные комплексы не имеют дополнительных дисторсий, вызванных взаимодействием дырки, связанной на комплексе в излучающем состоянии, с локальными фононами низкой симметрии. Это отличает комплексы $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ от комплексов, содержащих вместо атомов Cu вакансию галлия (V_{Ga}). Такое различие отражает различную степень взаимодействия дырки, локализованной на орбитали изолированного глубокого акцептора в состоянии, соответствующем его состоянию в комплексе перед излучением (Cu_{Ga}^- и V_{Ga}^{2-}), с низкосимметричными колебаниями атомов. Возмущение орбиталей дырки, вносимое донором в комплексе, практически не изменяет это взаимодействие.

Известно, что оптические свойства комплексов, содержащих вакансию галлия (V_{Ga}) и мелкий донор (Te_{As} или Sn_{Ga}) в соседних узлах решетки GaAs , в значительной степени определяются добавочными дисторсиями, вызванными взаимодействием носителей, локализованных на комплексе, с неполносимметричными фононами [1–4]. Феноменологическая модель, качественно описывающая пространственное строение и особенности оптических свойств этих дефектов, связывает их дисторсии с эффектом Яна–Теллера, существующим в изолированной V_{Ga} [5,6]. Изучение трансформации этих свойств при замене V_{Ga} другим глубоким акцептором существенно для понимания влияния характеристик компонент комплекса на его свойства. В качестве объектов таких исследований могут быть выбраны комплексы $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$, дающие в $n\text{-GaAs:Te(Sn):Cu}$ при межзонном возбуждении полосу фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом при энергии фотонов ~ 1.3 эВ [7–9]. Это излучение связывается с захватом электронов из зоны проводимости на указанные дефекты. В настоящей работе исследованы свойства этой ФЛ при поляризованном резонансном возбуждении. Результаты сопоставлены с аналогичными данными для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$.

1. Образцы для исследования и методика эксперимента

Чтобы свойства исследуемой полосы ФЛ определялись только комплексами, возбуждаемыми резонансно за счет оптического выброса в зону проводимости, все комплексы в исходном состоянии должны быть заполнены электронами. Это условие легко выполняется,

если после легирования Cu полупроводник остается n -типа. В то же время, чтобы обеспечить интенсивную люминесценцию, концентрация Cu должна быть достаточно высокой. Мы вводили Cu методом диффузии. Этот процесс осложняется тем, что Cu образует эвтектику и химические соединения с As [10], испаряющимся с поверхности GaAs в процессе диффузии или вводимым в ампулу для предотвращения этого испарения. Удовлетворить указанным выше условиям, касающимся концентрации Cu в GaAs , при диффузии из напыленного слоя не удавалось. Поэтому образцы получались диффузией из газовой фазы, для чего в ампулу помещался кусочек Cu. В качестве исходного материала использовались кристаллы $n\text{-GaAs}$, легированные Te или Sn до концентраций электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, которые были получены методом Чохральского. В спектрах ФЛ этих кристаллов доминировала широкая полоса с максимумом при энергии фотонов вблизи 1.2 эВ, связываемая с излучением комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$. В кварцевую ампулу объемом $\sim 6 \text{ см}^3$ помещалось 6 ориентированных образцов, имеющих форму прямоугольных параллелепипедов размером $\sim 3 \times 3 \times 20 \text{ мм}$ и кусочек Cu массой $\sim 100 \text{ мг}$. Параметры диффузии — время $\sim 80 \text{ ч}$ и температура 760°C — обеспечивали равномерное распределение комплексов в объеме образцов и концентрацию их в нужных пределах. Ампула охлаждалась вместе с печью. После диффузии с поверхности образцов сошлифовывалось $\sim 100 \text{ мкм}$, и образцы полировались в травителе $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$. Спектры ФЛ измерялись при ее возбуждении He–Ne-лазером (плотность потока была $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$). ФЛ регистрировалась

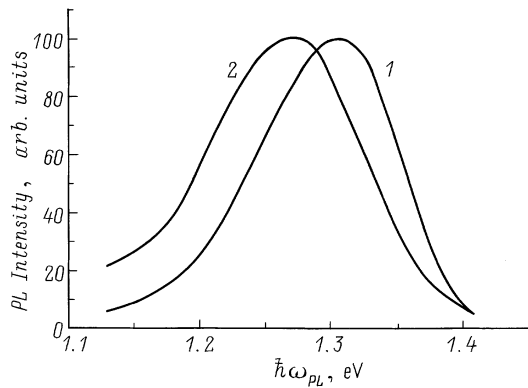


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции n -GaAs:Te:Cu (1) и n -GaAs:Sn:Cu (2) при 77 К и межзонном возбуждении.

в области энергий фотонов $\hbar\omega_{PL} = 0.9\text{--}1.55\text{ эВ}$ с помощью германиевого фотодиода. При резонансном возбуждении ФЛ регистрировалась охлаждаемым парами азота ФЭУ с высоким квантовым выходом до энергий фотонов $\sim 1.2\text{ эВ}$. Чтобы устранить влияние рассеянного возбуждающего света, перед ФЭУ помещался фильтр из InP. Поляризация ФЛ измерялась, как и в работах [2,4,11], в ортогональной схеме при двух конфигурациях эксперимента: 1) направление возбуждающего света [110], направление регистрируемого излучения [001] (конфигурация [110]–[001]), 2) направление возбуждающего света [100], направление регистрируемого излучения [001] (конфигурация [100]–[001]). В соответствии с этим грани образцов для исследования были плоскостями (110) и (001) или (100) и (001).

Для определения степени поляризации ФЛ $\rho = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ измерялись интенсивности излучения I_{\parallel} и I_{\perp} с электрическим вектором, соответственно параллельным и перпендикулярным плоскости образца, на которую падал возбуждающий свет. Электрический вектор поляризованного возбуждающего света был перпендикулярен или параллелен направлению регистрируемого потока. Все измерения проводились при 77 К.

2. Результаты эксперимента

В результате диффузии концентрация электронов в образцах практически не изменялась, а в спектрах ФЛ кристаллов исчезала полоса 1.2 эВ, и вместо нее появлялась и доминировала полоса, связанная с комплексами $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$. Максимум этой полосы при межзонном возбуждении для образцов с Te и Sn находился соответственно вблизи энергий фотонов 1.3 и 1.27 эВ (рис. 1). Исследования показали, что указанная ФЛ возбуждается в n -GaAs и фотонами с энергией ($\hbar\omega_{ex}$), меньшей ширины запрещенной зоны (E_g) (рис. 2 и 3). Если при этом электрический вектор возбуждающего света был перпендикулярен направлению наблюдения, то ФЛ была поляризована в случае некоторых конфигураций эксперимента (рис. 2 и 3). При электрическом векторе света, параллельном направлению наблюдения, поляризация ФЛ отсутствовала. Указанные факты свидетельствуют, что излучающие центры анизотропны и равномерно распределены по всем возможным ориентациям в кри-

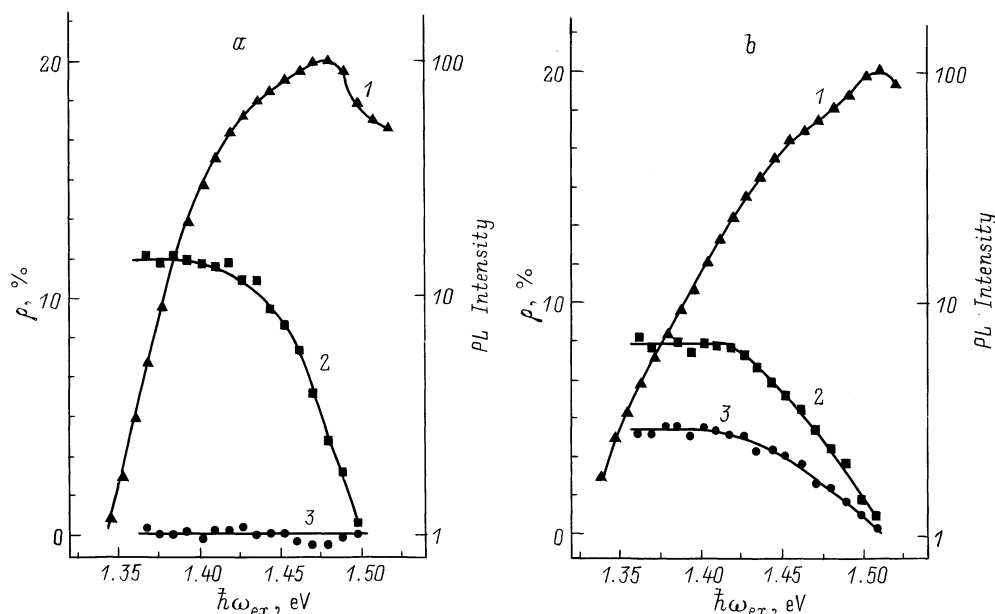


Рис. 2. Спектры возбуждения полосы фотолуминесценции 1.3 эВ (1) и зависимости степени ее поляризации ρ_1 (2) и ρ_2 (3) от энергии фотонов возбуждающего света при 77 К. Энергия фотонов регистрируемого излучения соответствует максимуму полосы. *a* — n -GaAs:Te:Cu, *b* — n -GaAs:Sn:Cu.

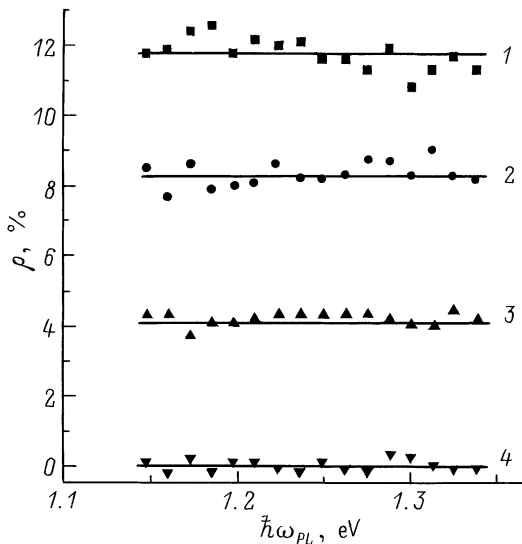


Рис. 3. Распределения степени поляризации фотолюминесценции ρ_1 (1, 2) и ρ_2 (3, 4) внутри полосы 1.3 эВ. Энергия фотонов возбуждающего света 1.385 эВ. 1, 4 — $n\text{-GaAs:Te:Cu}$; 2, 3 — $n\text{-GaAs:Sn:Cu}$.

талле, а их возбуждение при $\hbar\omega_{\text{ex}} < E_g$ по крайней мере частично происходит за счет оптических переходов электронов, связанных на центрах, в зону проводимости, а не путем захвата дырок. Насыщение спектральной зависимости поляризации при достаточно малых $\hbar\omega_{\text{ex}}$ (рис. 2) указывает, что такое резонансное возбуждение в этой области энергий фотонов является единственным. Как показано на рис. 3, степень поляризации излучения практически не зависела от $\hbar\omega_{\text{PL}}$ в области исследуемой полосы. Это означает, что вклад в нее центров с характеристиками, заметно отличающимися от характеристик исследуемых комплексов, незначителен. Как следует из рис. 2 и 3, степень поляризации полосы при резонансном возбуждении светом с электрическим вектором, перпендикулярным направлению наблюдения, ρ_1 (конфигурация [110]–[001]) и ρ_2 (конфигурация [100]–[001]) для комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ составляет ~ 12 и $\sim 0\%$ соответственно, а для комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ ~ 8 и $\sim 4\%$.

3. Обсуждение

Приведенные в предыдущем разделе значения ρ_1 и ρ_2 позволяют определить параметры оптических диполей, описывающих исследуемые дефекты в однодипольном приближении. Поскольку для комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ $\rho_1 \neq 0$, а $\rho_2 = 0$, ось оптического диполя этих дефектов, согласно расчетам [10,12,13], направлена вдоль одной из осей $\langle 111 \rangle$ кристалла. Это может быть либо ось, проходящая через атомы Cu и Te, либо одна из трех других осей $\langle 111 \rangle$ (рис. 4). Первый случай означает, что эффект Яна–Теллера отсутствует. Второй случай означал бы, что, напротив, эффект Яна–Теллера достаточно силен, и совместное влияние смещения атомов комплекса и поля донора оказывается как раз таким, что оптический диполь дефекта направлен по оси $\langle 111 \rangle$, не совпадающей с исходной осью $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$. Это предположение мало вероятно, и потому следует считать, что комплекс $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ не имеет ян-теллеровских дисторсий. Что касается комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$, то следует ожидать, что его симметрия моноклинна, и он имеет плоскость симметрии (рис. 4), поскольку, как показывают исследования аналогичного ему по исходному строению комплекса $\text{V}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$, даже взаимодействие с фононами низкой симметрии не понижает симметрии центра [2,3]. Для подобных центров $\rho_1 \neq 0$, $\rho_2 \neq 0$ и величина угла φ , определяющая направление оптического диполя (рис. 4), связана с ρ_1 и ρ_2 следующим соотношением [10]:

$$\text{tg } \varphi = \pm \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(1 \pm \sqrt{\frac{3\rho_1}{2\rho_2} + 1} \right)}. \quad (1)$$

Для комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ $\rho_2/\rho_1 \simeq 0.5$ и среди возможных величин угла φ , определяемых решением (1) ($\varphi_1 = 0$, $\varphi_{2,3} = \pm 54.8^\circ$), существует значение, соответствующее отсутствию дополнительных дисторсий комплекса ($\varphi = 0$). По аналогии с комплексами $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ можно предполагать, что и для комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ именно это значение φ отвечает реальной ситуации. Совпадение оси оптического диполя с исходной осью комплексов

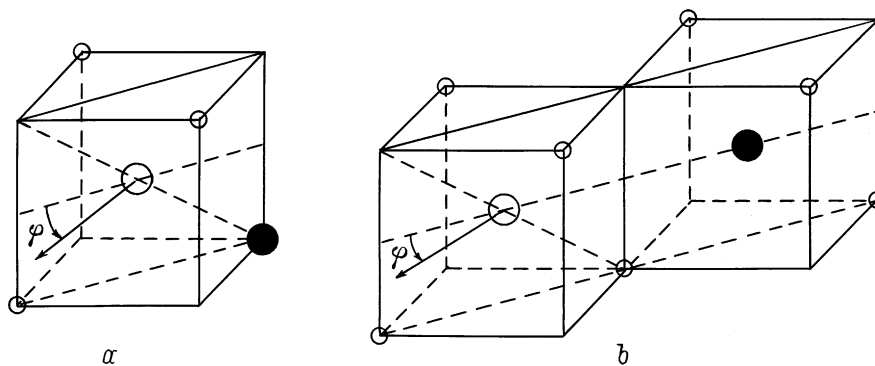


Рис. 4. Возможные направления осей диполей, характеризующих оптические свойства комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ (а) и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ (b) в GaAs. Маленькие светлые кружки изображают атомы As, большие светлые — атом Cu, темный — атом донора (Te или Sn).

$\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ отличает эти комплексы от соответствующих комплексов, содержащих V_{Ga} вместо Cu_{Ga} , в которых направления указанных осей заметно различаются благодаря смещениям атомов дефекта [2,4].

Определим теперь относительную долю (μ) ротатора в излучении и поглощении света оптическими диполями исследуемых комплексов. Согласно работам [2,10]

$$\mu = \frac{1}{2} + \frac{\frac{1}{2}(3\rho_1 + 2\rho_2) \pm \sqrt{(3\rho_1 + 2\rho_2)(3 - \rho_2)}}{4 - \rho_1 - 2\rho_2}. \quad (2)$$

Подставив в (2) экспериментальные величины ρ_1 и ρ_2 , получим примерно равные для комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ два значения $\mu \sim 0.28$ и ~ 0.82 , которые заметно больше значений ~ 0.18 для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ [2]. Такое увеличение доли ротатора может объясняться, по крайней мере частично, отсутствием дисторсий и связанного с ними смешивания волновых функций состояний комплексов, расщепившихся вследствие спин-орбитального взаимодействия. Это вызывает увеличение относительной роли спин-орбитального расщепления, что уменьшает составляющую электрического вектора излучения, параллельную оси каждого центра [14,15]. В рассматриваемом нами классическом дипольном приближении такое уменьшение поляризации описывается увеличением доли ротатора μ .

Следует, однако, отметить, что в рамках модели тригонального комплекса акцептор–донор, в котором в результате спин-орбитального расщепления исходного t_2 -уровня акцептора основным, как и для валентной зоны GaAs, становится состояние симметрии Γ_8 , минимальное значение ρ_1 оказывается равным 25%. Это значение превосходит экспериментальную величину в 2 раза. Такое расхождение теоретических и экспериментальных данных может быть связано с упрощенностью модели, в которой не учитывается влияние случайных деформационных и электрических полей или смешивание основного состояния комплекса с состояниями, не происходящими из исходного t_2 -уровня.

4. Заключение

Таким образом, оптические свойства комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ в n -GaAs описываются моделью, предполагающей отсутствие дополнительных дисторсий, вызванных взаимодействием связанных на комплексах носителей с колебаниями низкой симметрии. Это является существенным отличием указанных дефектов от подобных им по исходному строению комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$, для которых такие дисторсии существуют и оказывают заметное влияние на поляризацию излучения и поглощения света центрами. Качественно такое различие может быть объяснено следующим образом. Можно предполагать, что дырка, появляющаяся на комплексе в излучающем состоянии, локализована на орбиталях глубокого акцептора. Известно, что в состоянии Cu_{Ga}^-

(соответствующем состоянию акцептора в исследованных комплексах перед излучением) центр, образованный изолированным атомом Cu, связывает дырку, взаимодействие которой с неполносимметричными колебаниями мало и не приводит к статическим дисторсиям центра [16]. Так как в комплексе (Cu_{Ga} -донор) состояние дырки представляет собой одно из расщепившихся под влиянием донора состояний акцептора, можно ожидать, что и в этом случае указанная ситуация сохранится. С другой стороны, изолированная V_{Ga} в состоянии V_{Ga}^{2-} и, по-видимому, V_{Ga}^- , которые могут соответствовать состоянию глубокого акцептора в комплексах (V_{Ga} -мелкий донор) перед излучением, подвержена дополнительным тригональным дисторсиям [17]. Эти дисторсии сами расщепляют исходное состояние V_{Ga} , связывающее дырку. Влияние донора в комплексах (V_{Ga} -донор) не слишком велико по сравнению с влиянием этих дисторсий [2,4,16], и взаимодействие дырки, локализованной на таком комплексе, с колебаниями низкой симметрии сохраняется. Поэтому дополнительные искажения имеют место и в комплексах (V_{Ga} -донор).

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

Список литературы

- [1] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Р. Сосновский. ФТП, **26**, 1269 (1992).
- [2] А.А. Гуткин, Т. Пиотровский, Е. Пулторак, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **32**, 40 (1998).
- [3] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **33**, 42 (1999).
- [4] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **34** (10), 1201 (2000).
- [5] A.A. Gutkin, N.S. Averkiev, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. In: *Defects in Semiconductors* 18, ed. by M. Suezawa, H. Katayama-Yoshida (Mater. Sci. Forum., v. 196–201, pt 1, 1995) p. 231.
- [6] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **30**, 1123 (1996).
- [7] H.J. Queisser, C.S. Fuller. J. Appl. Phys., **37**, 4895 (1966).
- [8] К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович, В.Е. Родионов. ФТП, **11**, 35 (1977).
- [9] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, А.А. Исаков, Э.М. Магеррамов, В.Е. Седов. ФТП, **19**, 893 (1985).
- [10] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов* (М., Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1962).
- [11] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **31**, 1062 (1997).
- [12] И.Я. Буянова, С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман. ФТТ, **27**, 748 (1985).
- [13] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Е. Седов, В.Р. Сосновский. ФТП, **25**, 50 (1991).
- [14] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Е. Седов, В.Р. Сосновский. ФТП, **25**, 58 (1991).
- [15] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов, Н.А. Смирнов, А.Ф. Цацульников. ФТП, **25**, 1976 (1991).
- [16] Т.К. Аширов, А.А. Гуткин. ФТП, **17**, 418 (1983).

- [17] Y.Q. Jia, H.J. von Bardeleben, D. Stievenard, C. Delerue. Phys. Rev. B, **45**, 1645 (1992).
- [18] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Рещиков. ФТП, **33**, 1323 (1999).

Редактор В.В. Чалдышев

Photoluminescence of $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ and $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ complexes in n -GaAs at resonant polarized excitation

N.S. Averkiev, A.A. Gutkin, V.E. Sedov

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

Abstract Photoluminescence (PL) of n -type GaAs:Te:Cu and GaAs:Sn:Cu with electron density about 10^{18} cm^{-3} has been studied at 77 K. A broad band with maximum at the photon energy near 1.30 eV (GaAs:Te:Cu) or 1.27 eV (GaAs:Sn:Cu) dominated in the PL spectrum at interband excitation. This band arose from recombination of electrons with holes trapped by $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ or $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ complexes. It has been found that the low-energy edge of the excitation spectrum of this PL band at the photon energies below ~ 1.4 eV is determined by the optical emission of electrons from a complex into the c -zone or a shallow excited state. The values of the PL polarization in the case of its excitation by polarized light from this spectral range lead to a conclusion that the complexes have no additional distortions caused by an interaction of a hole bound at the center in the light-emitting state with local phonons of low symmetry. This feature makes complexes $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ and $\text{Cu}_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ different from the complexes with the Ga vacancy (V_{Ga}) instead of Cu_{Ga} . The dissimilarity arises from the difference in the intensity of interaction of a hole localized on the orbital of a single acceptor in the state corresponding to its state in the complex (Cu_{Ga}^- and V_{Ga}^{2-}) with low-symmetric vibrations of atoms. The perturbation induced by the donor in the complex does not practically affect interaction.