

## Пьезоспектроскопическое исследование полосы излучения с максимумом около 1.2 эВ в $n$ -GaAs:S

© А.А. Гуткин<sup>¶</sup>, М.А. Рещиков

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

(Получена 25 декабря 2003 г. Принята к печати 30 декабря 2003 г.)

Исследовано влияние одноосного давления до 8 кбар вдоль кристаллографических направлений [111] и [001] на спектры и поляризацию широкой полосы фотолюминесценции с максимумом при энергии фотонов 1.2 эВ в  $n$ -GaAs:S, связываемой с захватом электронов на комплекс  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$ . Зависимости поляризации излучения в полосе от энергии фотонов и температуры свидетельствуют о том, что исходно тригональная симметрия комплекса понижена и может быть моноклинной с плоскостью симметрии {011}. При этом дисторсии комплекса не переориентируются, а ось его излучающего оптического диполя примерно одинаково отклонена от направлений  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ , лежащих в плоскости симметрии. Выделение расщепившихся при одноосном давлении компонент полосы фотолюминесценции, основанное на использовании закономерностей пьезоспектроскопического поведения излучения анизотропных центров, подтверждает предлагаемую модель комплекса и показывает, что вклад ротатора в его излучение мал. Результаты сопоставляются с данными для аналогичного комплекса  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  и свидетельствуют о существенном изменении свойств комплексов вакансия–мелкий донор при замене одного донора VI группы другим.

### 1. Введение

Широкая полоса фотолюминесценции с максимумом при энергии фотонов около 1.2 эВ в GaAs:S обычно связывается с излучательной рекомбинацией электронов из зоны проводимости с дырками, захваченными на комплексы, содержащие вакансию галлия ( $V_{\text{Ga}}$ ) и мелкий донор ( $S_{\text{As}}$ ) [1–4]. Спектр этого излучения практически совпадает со спектром аналогичной люминесценции комплексов  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  в  $n$ -GaAs:Te [2,3]. Поскольку атом S, так же как атом Te, образуя мелкий донор в решетке арсенида галлия, замещает атом As, можно ожидать, что и поведение указанных полос люминесценции при одноосных давлениях окажется подобным. Однако предварительные исследования поляризации излучения комплексов  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$  в  $n$ -GaAs:S обнаружили, что ее изменение при одноосных давлениях существенно отличается от изменения поляризации излучения комплексов  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  в  $n$ -GaAs:Te [2,3,5,6] и свидетельствует об отсутствии выстраивания дисторсий комплексов  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$  под влиянием одноосной деформации.

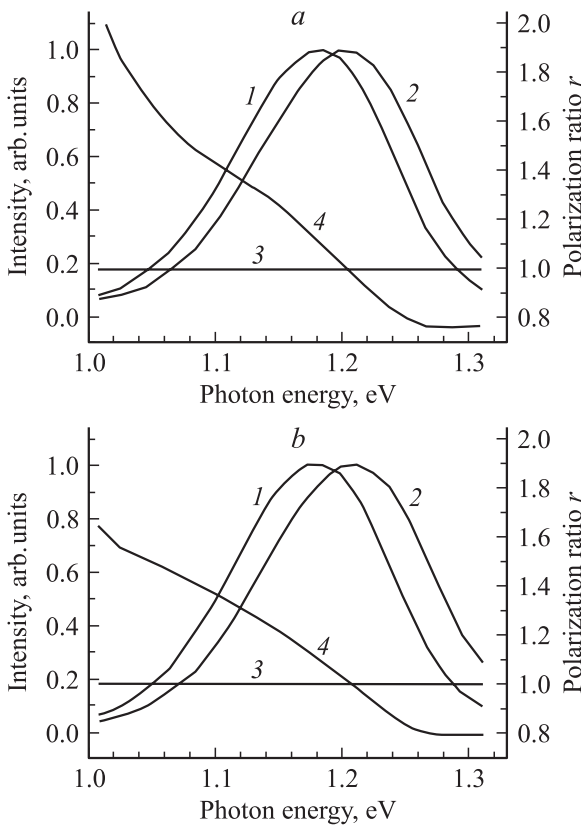
В настоящей работе приведены результаты детального пьезоспектроскопического исследования фотолюминесценции, связанной с комплексами  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$ , и из анализа результатов определены характеристики пространственного строения такого комплекса и электронного состояния локализованной на нем дырки. Сопоставление полученных результатов с соответствующими данными для комплекса  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  показывает значительное расхождение структуры и свойств подобных по своему исходному строению комплексов вакансия галлия–мелкий донор в GaAs в случаях, когда в качестве донорной компоненты комплекса выступают разные атомы VI группы Периодической таблицы.

### 2. Результаты экспериментов и их качественный анализ

Образцы  $n$ -GaAs:S, на которых проводились измерения, были подобны исследованным в работах [2,3]. Легирование арсенида галлия серой осуществлялось либо диффузией S из паров в арсенид галлия с концентрацией электронов  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , либо путем добавки S в расплав при выращивании кристалла методом Чохральского. В обоих случаях концентрация мелких доноров в приповерхностном слое образцов, из которого наблюдалась фотолюминесценция, превышала  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Фотолюминесценция образцов возбуждалась генерацией электронно-дырочных пар излучением гелий-неонового лазера (длина волны  $\sim 0.62 \text{ мкм}$ ) и наблюдалась в направлении, перпендикулярном оси внешнего давления. Спектры содержали широкую полосу с максимумом, соответствующим энергии фотонов  $\hbar\omega = 1.18 \text{ эВ}$  (при температуре  $T = 2\text{--}4 \text{ К}$ ), связанную с комплексами  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$  (рис. 1). Если к образцу прикладывалось одноосное давление ( $P$ ) вдоль направлений [111] или [001], то полоса слегка уширялась и сдвигалась в сторону больших энергий фотонов, а излучение внутри полосы становилось поляризованным. Указанные изменения иллюстрирует рис. 1, где наряду со спектральным распределением интенсивности люминесценции ( $I$ ) при  $P = 0$  и 8 кбар приведены спектры поляризационного отношения ( $r$ ), равного отношению интенсивностей света с электрическим вектором световой волны ( $\epsilon$ ), параллельным оси давления,  $I(\parallel)$ , и перпендикулярным ей,  $I(\perp)$ . Изменение поляризации излучения внутри полосы происходило таким образом, что интегральная поляризация полосы в целом  $r^*$ , как и в случае  $P = 0$ , при низких температурах отсутствовала, т.е. выполня-

<sup>¶</sup> E-mail: Agut@defect.ioffe.ru



**Рис. 1.** Спектральные распределения интенсивности фотолюминесценции  $I$  (1, 2) и ее поляризационного отношения  $r$  (3, 4) для комплексов  $V_{Ga}S_{As}$  в недеформированном кристалле и при одноосном давлении.  $T = 2$  К. 1, 3 —  $P = 0$ ; 2, 4 —  $P = 8$  кбар.  $a$  —  $P \parallel [001]$ ,  $b$  —  $P \perp [111]$ .

лось соотношение

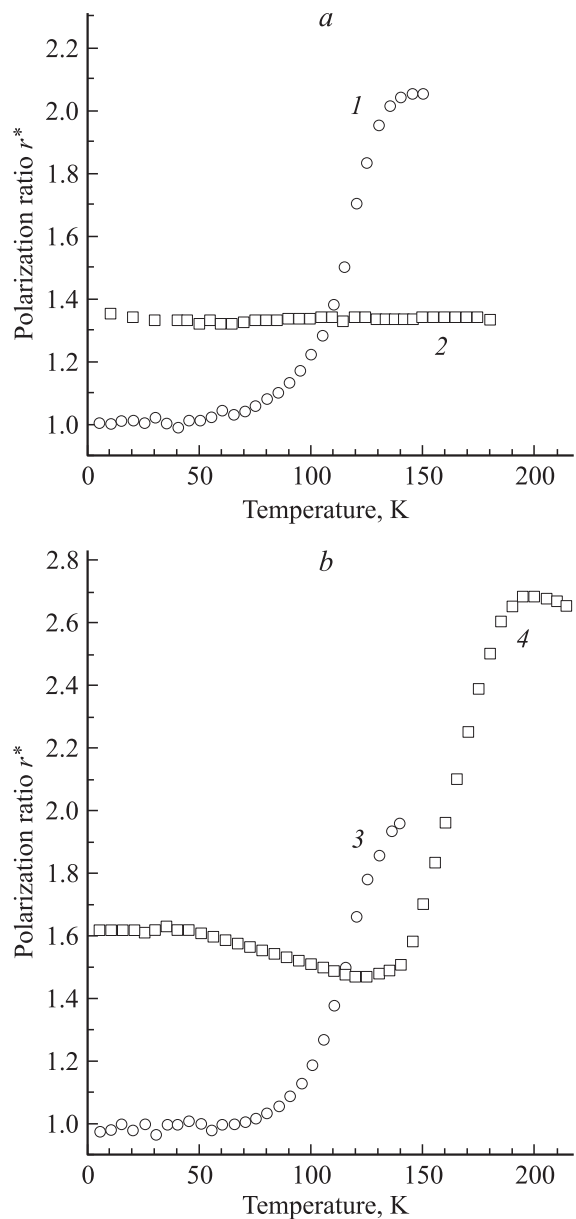
$$r^* = \int I(\parallel) d(\hbar\omega) / \int I(\perp) d(\hbar\omega) = 1.$$

Подобное поведение поляризации широкой полосы низкотемпературной фотолюминесценции комплексов, симметрия которых ниже точечной симметрии идеального кристалла, вызывается расщеплением при внешней одноосной деформации полосы излучения на компоненты, соответствующие различным ориентациям комплексов относительно оси этой деформации. Существование такого расщепления как при  $P \parallel [111]$ , так и при  $P \parallel [001]$  свидетельствует, что симметрия исследуемых дефектов не выше моноклинной с плоскостью симметрии  $\{011\}$  [7].<sup>1</sup> Это означает, что комплекс  $V_{Ga}S_{As}$  и его окружение имеют дополнительные неперезориентирующиеся дисторсии, которые понижают его исходную тригональную симметрию. При этом, так как дисперсия поляризационного отношения при давлениях вдоль осей

<sup>1</sup> В общем случае дефект, полосы излучения которого расщепляются при  $P \parallel [111]$  и  $P \parallel [001]$ , может иметь и более высокую симметрию, а именно, ромбическую типа 1 [7]. Однако комплекс, состоящий из двух разных компонент, в решетке GaAs такой симметрией обладать не может.

$[111]$  и  $[001]$  различается не сильно (рис. 1), можно ожидать, что ось излучающего диполя комплекса примерно одинаково отклонена от направлений  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ . В противоположность этому для комплексов  $V_{Ga}Te_{As}$  большая дисперсия поляризации внутри полосы излучения наблюдалась только при  $P \parallel [111]$  вследствие того, что ось излучающего диполя этого комплекса близка к одному из направлений  $\langle 111 \rangle$  (угол отклонения  $\sim 6^\circ$  [3,5,6]).

Другим отличием комплексов  $V_{Ga}S_{As}$  от комплексов  $V_{Ga}Te_{As}$ , как уже отмечалось, является отсутствие в первых из них низкотемпературного выстраивания дистор-



**Рис. 2.** Зависимости интегрального поляризационного отношения фотолюминесценции  $r^*$  комплексов  $V_{Ga}S_{As}$  и  $V_{Ga}Te_{As}$  при одноосном давлении от температуры.  $a$  —  $P \parallel [001]$ ,  $b$  —  $P \perp [111]$ . 1, 3 —  $V_{Ga}S_{As}$ ; 2, 4 —  $V_{Ga}Te_{As}$ . 1–3 —  $P = 8$  кбар; 4 —  $P = 10$  кбар [8].

сий под влиянием одноосной деформации, о чем свидетельствует отсутствие интегральной поляризации излучения при температурах до  $\sim 60$  К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому возрастанию  $r^*$  как при  $\mathbf{P} \parallel [111]$ , так и при  $\mathbf{P} \parallel [001]$  (рис. 2). Однако этот эффект вызывается не выстраиванием дисторсий комплексов вследствие их переориентации, поскольку при повышении температуры равновесная интегральная поляризация полосы возрастает, а не падает (рис. 2), а является следствием термического переноса дырок на центры той ориентации, которая при давлении имеет наибольшую энергию термической активации эмиссии дырок [8]. На рис. 2 результаты измерений этого эффекта для  $V_{Ga}S_{As}$  сопоставляются с аналогичными данными для  $V_{Ga}Te_{As}$ . Как видно из рисунка, в отличие от  $V_{Ga}Te_{As}$  сильное возрастание  $r^*$  для полосы излучения  $V_{Ga}S_{As}$  с ростом температуры наблюдается как при  $\mathbf{P} \parallel [111]$ , так и при  $\mathbf{P} \parallel [001]$ . Это показывает, что для комплексов  $V_{Ga}S_{As}$  сильное расщепление уровней энергии центров разной ориентации наблюдается для обоих направлений деформации, и подтверждает сделанное выше предположение о приблизительном равенстве отклонений оси излучающего диполя от кристаллографических направлений  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ . Отметим также, что, как следует из рис. 1, при одноосном давлении поляризационное отношение для низкоэнергетических компонент полосы излучения превышает 1. Поскольку эти компоненты соответствуют группе комплексов, энергетический уровень которых наиболее удален от валентной зоны, именно эта группа центров, согласно [8], должна давать наибольший вклад в излучательный захват электронов при повышенной температуре. Следовательно, интегральное поляризационное отношение при повышении температуры должно становиться больше 1, что и наблюдается экспериментально (рис. 2).

### 3. Количественный анализ спектров фотолюминесценции при одноосном давлении

Как следует из предыдущего раздела, наивысшая симметрия, которую могут иметь комплексы  $V_{Ga}S_{As}$ , является моноклинной с плоскостью симметрии типа  $\{011\}$  [7]. Подобный тип симметрии для исходно тригонального комплекса возникает, если плоскость симметрии дополнительной дисторсии совпадает с одной из плоскостей  $\{011\}$ , содержащей исходную ось комплекса, т.е. ось, проходящую через  $V_{Ga}$  и  $S_{As}$ . Если предположить, что именно такой симметрией обладают исследуемые дефекты, то при  $\mathbf{P} \parallel [111]$  их полоса излучения должна расщепиться на 3 компоненты, а при  $\mathbf{P} \parallel [001]$  — на 2 [7].

Рассматривая излучение центров указанной симметрии при генерации электронно-дырочных пар (равновероятное возбуждение центров всех ориентаций) в классическом дипольном приближении, можно получить

соотношения между интенсивностями этих расщепившихся компонент при различных поляризациях излучаемого света в любых условиях эксперимента. Для света, распространяющегося перпендикулярно оси давления  $[001]$ , эти соотношения имеют вид

$$I_1(\parallel) = I_1(\perp)[\mu_2 + a^2(1 - 2\mu_2)]/[\mu_2 + b^2(1 - 2\mu_2)], \quad (1)$$

$$I_2(\parallel) = 2I_1(\perp), \quad (2)$$

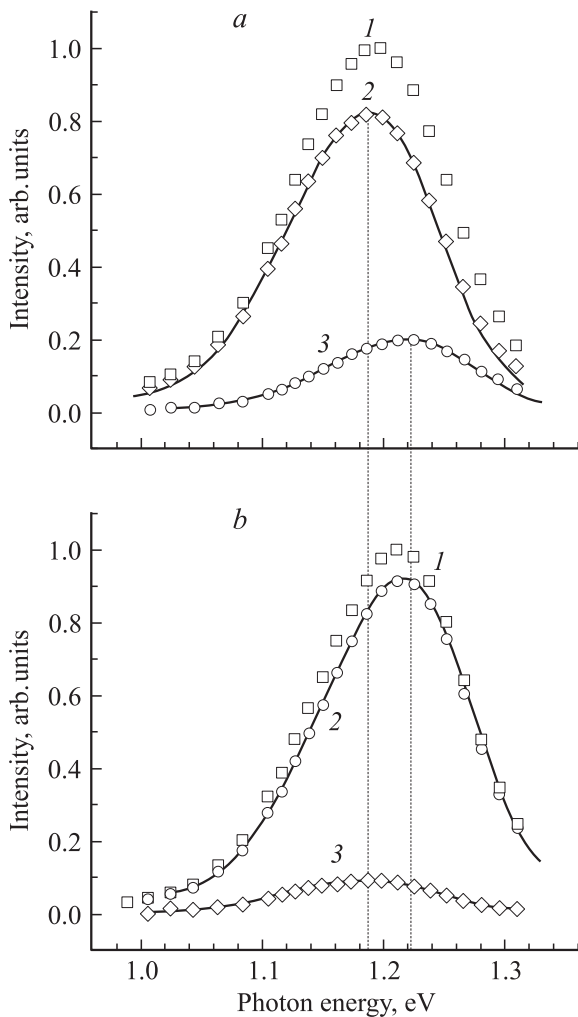
$$I_2(\perp) = I_1(\parallel) + I_1(\perp). \quad (3)$$

Здесь  $I_1(\parallel)$ ,  $I_1(\perp)$  и  $I_2(\parallel)$ ,  $I_2(\perp)$  — соответственно полные интенсивности первой и второй компонент фотолюминесценции в случаях, когда электрический вектор световой волны параллелен или перпендикулярен оси давления,  $\mu_2$  — относительная доля вклада ротатора в излучение света отдельным центром,  $a$  и  $b$  — абсолютные величины проекции орта оси излучающего диполя комплекса на оси  $\langle 001 \rangle$  кристалла.

Ясно также, что, если влияние внешней деформации мало по сравнению с доминирующим внутрицентровым взаимодействием, то электронные волновые функции дефекта меняются незначительно, и воздействие одноосного давления сводится лишь к различному изменению энергии анизотропных центров разной ориентации. Поскольку при низких температурах интегральная поляризация исследуемой полосы не возникла вплоть до давлений в 8 кбар, проведенные эксперименты соответствуют этому случаю. Тогда можно ожидать, что спектр фотолюминесценции центров с одинаковой ориентацией относительно оси деформации, т.е. спектральная форма каждой из расщепившихся компонент, повторяет форму спектра всей совокупности центров в отсутствие деформации. Это, в частности, позволяет заменить в (1)–(3) полные интенсивности компонент интенсивностью каждой компоненты в ее максимуме.

Таким образом, если исследуемый центр является моноклинным с плоскостью симметрии  $\{011\}$ , при  $\mathbf{P} \parallel [001]$  спектр его излучения с  $\epsilon \parallel \mathbf{P}$  и  $\epsilon \perp \mathbf{P}$  должен содержать всего две компоненты, положение которых одинаково для обеих поляризаций света, спектральная форма совпадает со спектрами при  $P = 0$ , а относительная интенсивность излучения в максимуме подчиняется соотношениям (1)–(3).

В этом случае, основываясь на указанных закономерностях, можно с помощью процедуры, использованной нами ранее для комплексов  $V_{Ga}Te_{As}$  [9], разделить экспериментальные спектры люминесценции  $V_{Ga}S_{As}$ , полученные при  $\mathbf{P} \parallel [011]$ , на расщепившиеся компоненты. Оказалось, что такое разделение возможно, и его результаты для  $P = 8$  кбар представлены на рис. 3. При этом положения максимумов в спектрах компонент соответствуют  $\hbar\omega_{01} \approx 1.188$  эВ,  $\hbar\omega_{02} \approx 1.220$  эВ (расщепление компонент  $(32 \pm 4)$  мэВ), а относительная величина интенсивности в максимумах компонент составляет  $I_{1\max}(\parallel) = 0.82-0.81$ ,  $I_{1\max}(\perp) = 0.09-0.10$ ,  $I_{2\max}(\parallel) = 0.18-0.20$  и  $I_{2\max}(\perp) = 0.92-0.91$ .



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции комплексов  $V_{Ga}S_{As}$  при различных поляризациях регистрируемого излучения и давлении 8 кбар вдоль направления  $[001]$ .  $T = 2$  К. *a* —  $\varepsilon \parallel \mathbf{P}$ , *b* —  $\varepsilon \perp \mathbf{P}$ . 1 — эксперимент; кривые 2, 3 — две компоненты, форма которых совпадает с формой спектра при  $P = 0$ ; точки 2, 3 — величины интенсивностей излучения, которые в сумме дают экспериментальный спектр и наилучшим образом совпадают с кривыми 2, 3.

В то же время разделение на две компоненты аналогичных спектров при  $\mathbf{P} \parallel [111]$  оказалось невозможным, что и следовало ожидать для спектров излучения моноклинных центров с плоскостью симметрии  $\{011\}$ , расщепляющихся в этом случае на 3 компоненты [7].

#### 4. Обсуждение результатов и заключение

Для определения возможных направлений оси излучающего диполя комплекса обозначим  $I_{1 \max}(\parallel)/I_{1 \max}(\perp) = \gamma$  и учтем, что для рассматриваемо-

го моноклинного дефекта с плоскостью симметрии  $\{011\}$

$$a = \sin \varphi, \quad b = (1/\sqrt{2}) \cos \varphi, \quad (4)$$

где  $\varphi$  — угол в плоскости симметрии комплекса между осью типа  $\langle 011 \rangle$  и осью излучающего диполя. Тогда из (1) и (4) можно получить

$$0 \leq b^2 = [1 - (\gamma - 1)\mu_2/(1 - 2\mu_2)]/(2 + \gamma) \leq 1/2. \quad (5)$$

Поскольку  $0 \leq \mu_2 \leq 1$  и согласно результатам предыдущего раздела  $\gamma = 8.1-9.1$ , неравенства (5) удовлетворяются только при  $b^2 = 0.09-0$  и  $\mu_2 = 0-0.1$ .

Если  $b^2 \approx 0.09$  ( $\mu_2 \approx 0$ ), то  $\varphi \approx \pm 64^\circ$ , т.е. направление оси оптического диполя заметно отличается от кристаллографических осей типа  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ , лежащих в плоскости симметрии комплекса, для которых соответственно  $\varphi \approx \pm 35.3^\circ$  и  $\varphi = \pm 90^\circ$ . Это согласуется с качественным выводом, сделанным в разд. 2.

Если  $b^2 \approx 0$  ( $\mu_2 \approx 0.1$ ), то  $\varphi \approx \pm 90^\circ$ , т.е. ось оптического диполя близка к оси  $\langle 001 \rangle$ , лежащей в плоскости симметрии дефекта. В этом случае при давлении вдоль оси  $[111]$  расщепление компонент излучения, принадлежащих центрам разной ориентации, должно быть значительно слабее, чем при  $\mathbf{P} \parallel [001]$ . Последнее не согласуется с экспериментальными данными, представленными на рис. 1 и 2.

Таким образом, пьезоспектроскопическое поведение полосы фотолюминесценции комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  согласуется с моделью моноклинного дефекта с плоскостью симметрии  $\{011\}$ , излучающий оптический диполь которого приблизительно одинаково отклонен от направлений  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$ , лежащих в этой плоскости, а вклад ротатора в излучение центра мал ( $\mu_2 \approx 0$ ).

Две последние особенности, а также отсутствие выстраивания дисторсий делают комплекс  $V_{Ga}S_{As}$  сильно отличающимся от комплекса  $V_{Ga}Te_{As}$  [5,9]. Возможно, такое различие может быть понято исходя из различий в поведении мелких доноров, образуемых атомами Te и S при замещении ими атома As в AlGaAs [10]. Согласно расчетам, проведенным в [10], стабильным состоянием атома S, замещающего As в AlGaAs, при увеличении содержания Al становится не состояние тригональной симметрии (*DX*-центр), как для  $Te_{As}$ , а состояние моноклинной симметрии с двумя оборванными связями и димером Ga-Ga, ось которого перпендикулярна плоскости симметрии дефекта (*DBB*-состояние). Причиной этого различия является разница в энергиях валентных *s*- и *p*-электронов атомов Te и S [10]. Если предположить, что соседство с вакансией галлия делает *DX*-центр для  $Te_{As}$  и *DBB*-состояние для  $S_{As}$  (а не состояния мелких доноров) стабильными и в GaAs, отмеченные выше различия комплексов  $V_{Ga}S_{As}$  и  $V_{Ga}Te_{As}$  могут быть качественно объяснены. Однако окончательное заключение о причинах и природе этих различий может быть сделано на основании детальных расчетов самих комплексов.

## Список литературы

- [1] E.W. Williams, H.B. Bebb. *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R.K. Willardson, A.C. Beer (N.Y.–London, Academic Press, 1972) v. 8, p. 321.
- [2] A.A. Gutkin, N.S. Averkiev, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. *Proc. 18th Int. Conf. on Defects in Semiconductors* (Sendai, Japan, 1995), ed. by M. Suezawa, H. Katayama-Yoshida. [*Mater. Sci. Forum*, **196–201**, pt 1, 231 (1995)].
- [3] A. Gutkin, M. Reshchikov, V. Sedov, V. Sosnovskij. *Proc. Estonian Acad. Sci. Phys. Math.*, **44**, 212 (1995).
- [4] С.В. Булярский, Н.С. Грушко, А.В. Жуков. *ЖЭТФ*, **116**, 1027 (1998).
- [5] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. *ФТП*, **34**, 1201 (2000).
- [6] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Р. Сосновский. *ФТП*, **26**, 1269 (1992).
- [7] А.А. Карлыанский. *J. de Phys.*, **28** Suppl. N 8–9, 4 (1967).
- [8] А.А. Гуткин, М.А. Решиков. *ФТП*, **37**, 287 (2003).
- [9] А.А. Гуткин, А.В. Ермакова. *ФТП*, **37**, 908 (2003).
- [10] D.J. Chadi, C.H. Park. *Proc. 18th Int. Conf. on Defects in Semiconductors* (Sendai, Japan, 1995), ed. by M. Suezawa, H. Katayama-Yoshida [*Mater. Sci. Forum*, **196–201**, pt 1, 285 (1995)].

Редактор Л.В. Шаронова

## Piezospectroscopic research of the radiation band with a maximum near 1.2 eV in *n*-GaAs : S

A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov

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

**Abstract** Investigated is the influence of uniaxial pressure as high as 8 kbar along the [111] and [001] crystallographic directions on spectra and polarization of a wide band of a photoluminescence with a maximum at the photon energy of 1.2 eV in *n*-GaAs : S, connected with capture of electrons by  $V_{\text{Ga}}\text{S}_{\text{As}}$  complexes. Dependences of polarization of radiation in this band on the energy of photons and temperature testify that initially trigonal symmetry of the complex is lowered and can be monoclinic with the {011} plane of symmetry. At that distortions of the complex can not be reoriented, and the axis of complex radiating optical dipole is approximately equally rejected from  $\langle 111 \rangle$  and  $\langle 001 \rangle$  directions, laying in a plane of symmetry. Separating components of radiation band splitted at uniaxial pressure, based on use of the laws of the piezospectroscopic behaviour of radiation of anisotropic centers, confirms the specified model of a complex and shows, that the contribution of a rotator to its radiation is small. Results are compared to the data for similar  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  complex and show essential change of properties of vacancy — shallow donor complexes at replacement of one donor of VI group with another.