# Исследование комплекса V<sub>Ga</sub>Te<sub>As</sub> в *n*-GaAs с помощью поляризованной фотолюминесценции в диапазоне температур 77–230 К

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

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

(Получена 18 марта 1997 г. Принята к печати 20 марта 1997 г.)

Для GaAs: Те с различной концентрацией электронов в диапазоне температур 77–230 К исследована поляризация полосы фотолюминесценции с максимумом вблизи 1.18 эВ, обусловленной резонансным возбуждением поляризованным светом комплексов  $V_{Ga}$ Te<sub>As</sub>. В рамках развитой ранее модели этих дефектов в однодипольном приближении получены теоретические выражения для поляризации их излучения, учитывающие возможную переориентацию ян-теллеровских дисторсий комплексов. Показано, что температурная зависимость поляризации исследованной полосы хорошо описывается этими выражениями, и оценены параметры, характеризующие оптические диполи комплексов. Уменьшение поляризации при температурах выше  $\sim 120$  К объясняется переносом возбуждения к комплексам с любыми возможными ориентациями исходной оси и ян-теллеровской дисторсии (вследствие термической эмиссии дырок возбужденными светом комплексами и их обратного захвата), а также частично может быть связано с переориентацией дисторсий в течение жизни излучающего состояния комплекса. Высота энергетического барьера для такой переориентации не ниже  $\sim 200$  мэВ.

### 1. Введение

Комплексы, содержащие вакансию галлия ( $V_{Ga}$ ) и мелкий донор, расположенные в ближайших узлах решетки, вызывают в *n*-GaAs широкую полосу фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом при энергии фотонов ( $\hbar\omega_{em}$ ) ~ 1.18 эВ [1]. Эта полоса обусловлена излучательной рекомбинацией электрона из зоны проводимости или с состояния вблизи ее дна с дыркой, локализованной на глубоком состоянии комплекса [1,2]. Образование излучающего состояния комплекса в *n*-GaAs возможно вследствие захвата им дырки, созданной при генерации электронно-дырочных пар, или вследствие выброса электрона с комплекса в зону проводимости или на мелкие состояния за счет поглощения комплексом фотона при резонансном возбуждении.

Исследования подобного дефекта в GaAs: Те показали, что в излучающем (возбужденном) состоянии этот комплекс имеет не тригональную симметрию, а искажен и может существовать в одной из нескольких эквивалентных конфигураций, различающихся ориентацией дисторсии [3-5]. Приложение к кристаллу давления вдоль направления [111] или [110] в условиях рекомбинации через комплексы электронно-дырочных пар при низких температурах (~ 2 K) приводит к тому, что эти дисторсии выстраиваются [3-5]. В случае, если давление приложено вдоль направления [100], выстраивание дисторсий возбужденного состояния с ростом давления происходит медленнее. Эти закономерности позволили предложить модель возбужденного состояния комплекса V<sub>Ga</sub>Te<sub>As</sub>, в которой искажение исходной тригональной симметрии комплекса связано с эффектом Яна-Теллера, т.е. с взаимодействием захваченной комплексом дырки с неполносимметричными колебаниями окружающих V<sub>Ga</sub> атомов [5,6]. При этом симметрия комплекса становится моноклинной и для каждого дефекта существуют три эквивалентные конфигурации, соответствующие трем возможным ориентациям ян-теллеровской дисторсии (рис. 1), так же, как и для связывающих три дырки комплексов вакансия–донор в Si [7–9]. В основном (поглощающем) состоянии симметрия комплекса  $V_{\rm Ga}$ Те<sub>As</sub> также не выше моноклинной, как следует из результатов исследования поляризации его излучения при резонансном поляризованном возбуждении [10,11]. Требующееся для этого дополнительное искажение исходнотригонального комплекса в основном состоянии может быть следствием псевдоэффекта Яна–Теллера (или эффекта Яна–Теллера, если основное состояние связывает одну дырку, а излучающее — две).

Для качественного согласия этой модели с результатами исследований поляризованной ФЛ комплекса [10] необходимо, кроме того, считать, как это было указано в [12], что при низких температурах переориентация ян-теллеровской дисторсии не успевает происходить за время жизни возбужденного состояния. Выстраивание этих дисторсий, наблюдаемое при одноосном давлении и рекомбинации электронно-дырочных пар [3-5], может происходить в основном состоянии и сохраняться (по крайней мере частично) при переходе в излучающее состояние (захвате дырки) [11]. Этот процесс возможен, так как барьер между эквивалентными конфигурациями в основном состоянии может быть меньше, чем в излучающем, и время пребывания комплекса в этом состоянии при небольших уровнях возбуждения велико. Отсутствие изменений в поляризационных диаграммах комплекса при повышении температуры до 77 К [10] свидетельствует, что характеристическое время переориентации даже при 77 К значительно превышает время жизни возбужденного состояния. Однако при дальнейшем повышении температуры процесс переориентации



**Рис. 1.** *V*<sub>Ga</sub>Te<sub>As</sub> в *n*-GaAs. Стрелки указывают направление оси оптического диполя. Штриховыми линиями показана плоскость симметрии комплекса.

в возбужденном состоянии может стать существенным, так как время жизни этого состояния сравнительно велико ( $\sim 10^{-6}$  с [13]).

В настоящей работе исследования комплексов V<sub>Ga</sub>Te<sub>As</sub> методами поляризованной ФЛ [14] проведены при повышенных температурах. В рамках указанной выше модели вычислена поляризация ФЛ комплексов V<sub>Ga</sub>Te<sub>As</sub>, возбуждаемых поляризованным светом из полосы примесного поглощения GaAs: Те. При этом учтена возможная переориентация ян-теллеровской дисторсии в возбужденном состоянии, а также термическая эмиссия и повторный захват комплексами дырок. Относительное влияние эффекта Яна-Теллера и донора на исходные состояния дырки, локализованной на комплексе, в модели для расчета считалось произвольным. Результаты вычислений сопоставлены с данными экспериментов, выполненных для комплексов  $V_{Ga}$  Te<sub>As</sub> в *n*-GaAs в диапазоне температур 77-230 К. На основании этого сопоставления оценены некоторые параметры, характеризующие состояния дефекта, и показано, что исследованные закономерности не противоречат модели комплекса V<sub>Ga</sub>Te<sub>As</sub>, предложенной в [5,6,12].

# Характеристики фотолюминесценции системы моноклинных комплексов с фиксированной осью типа (111) и переориентирующейся дисторсией

В соответствии с описанной выше моделью комплекса  $V_{Ga}Te_{As}$  [5,6,12] в случае не слишком высокой температуры эффект Яна–Теллера является статическим и для отдельного комплекса возможны три эквивалентные конфигурации моноклинной симметрии (рис. 1). В каждой из этих конфигураций существует плоскость симметрии типа {110}, содержащая исходную ось комплекса, т.е. узлы решетки, соответствующие исходному положению обеих компонент комплекса. Переориентация ян-теллеровской дисторсии комплекса сводится к

повороту этой плоскости вокруг исходной оси на угол  $\pm 120^{\circ}$ . В кристаллах полупроводников  $A^{III}B^{\vee}$  существует 4 равновероятных ориентации исходной оси и, соответственно, 4 группы рассматриваемых дефектов, внутри каждой из которых для отдельного дефекта существуют три эквивалентные конфигурации, между которыми возможны переходы, вызывающие переориентацию. Ось элементарного диполя (линейного осциллятора или ротатора), характеризующего излучение и поглощение света дефектом, лежит в плоскости симметрии дефекта и изменяет свое направление вместе с ее поворотом. В дальнейшем положение этой оси будем описывать углом  $\varphi$ , отсчитываемым от оси типа  $\langle 110 \rangle$ , лежащей в плоскости симметрии дефекта (рис. 1).

Для анализа данных экспериментов мы вычислили температурные зависимости линейной поляризации излучения подобных дефектов в случае резонансного возбуждения поляризованным светом. При этом предполагалось следующее.

1. Искажение комплекса в основном состоянии подобно искажению комплекса в излучающем состоянии, и направления осей излучающего и поглощающего диполей совпадают (однодипольное приближение).

2. Каждый комплекс приводит в основном состоянии достаточно длительное время (интенсивность возбуждения низка), а время переориентации в этом состоянии мало, поэтому все возможные конфигурации этого комплекса в основном состоянии (возможные направления оси поглощающего диполя) в условиях возбуждения ФЛ равновероятны.

В классическом дипольном приближении оптические характеристики точечного дефекта в кристалле описываются суперпозицией осциллятора и ротатора, которые можно рассматривать как некогерентные [15]. Введем параметр  $\mu$ , характеризующий относительные вклады осциллятора и ротатора в поглощение света дефектом. Величина  $\mu$  изменяется от 0 для "чистого" осциллятора до 1 в случае "чистого" ротатора. Тогда вероятность оптического возбуждения отдельного дефекта из группы

i (i = 1, 2, 3, 4 для направлений исходной оси комплекса соответственно вдоль оси [111], [ $\bar{1}\bar{1}1$ ], [ $1\bar{1}\bar{1}$ ] и [ $\bar{1}1\bar{1}$ ] кристалла) в конфигурации j (j = 1, 2, 3) может быть представлена выражением

$$A_{i,j} = \sigma_0 [(1-\mu)\cos^2\gamma_{i,j} + \mu\sin^2\gamma_{i,j}]N_{\hbar\omega}, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — постоянный множитель, характеризующий сечение поглощения фотона,  $\gamma_{i, j}$  — угол между осью диполя и направлением электрического вектора световой волны,  $N_{\hbar\omega}$  — плотность потока фотонов возбуждающего света.

Для дефектов из группы *i* концентрации различных конфигураций возбужденного состояния в стационарных условиях связаны с характеристиками возбуждающего света и параметрами дефекта следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{i1}}{\partial t} &= \left(\frac{N}{4} - \sum_{j=1}^{3} n_{ij}\right) A_{i1} - \frac{n_{i1}}{\tau_0} - \frac{n_{i1}}{\tau} \\ &+ \frac{n_{i2} + n_{i3}}{2\tau} - n_{i1}c_p p_1 + \alpha_{i1} = 0, \\ \frac{\partial n_{i2}}{\partial t} &= \left(\frac{N}{4} - \sum_{j=1}^{3} n_{ij}\right) A_{i2} - \frac{n_{i2}}{\tau_0} - \frac{n_{i2}}{\tau} \\ &+ \frac{n_{i1} + n_{i3}}{2\tau} - n_{i2}c_p p_1 + \alpha_{i2} = 0, \\ \frac{\partial n_{i3}}{\partial t} &= \left(\frac{N}{4} - \sum_{j=1}^{3} n_{ij}\right) A_{i3} - \frac{n_{i3}}{\tau_0} - \frac{n_{i3}}{\tau} \\ &+ \frac{n_{i1} + n_{i2}}{2\tau} - n_{i3}c_p p_1 + \alpha_{i3} = 0. \end{aligned}$$

Здесь N — концентрация комплексов;  $n_{ij}$  — концентрация возбужденных комплексов с исходной осью *i* в конфигурации *j*;  $\tau$  — характеристическое время переориентации дисторсий в возбужденном состоянии, зависящее от барьера между конфигурациями и температуры;  $\tau_0$  — время жизни возбужденного состояния, определяемое рекомбинацией локализованной дырки с электроном;  $c_p p_1$  — скорость термической эмиссии дырок в валентную зону ( $c_p$  — скорость захвата дырок комплексом,  $p_1$  — концентрация дырок в валентной зоне, когда уровень Ферми совпадает с уровнем комплекса);  $\alpha_{ij}$  — стационарное число актов захвата дырок в единицу времени на комплекс с исходной осью *i*, приводящих к образованию конфигурации *j*.

При слабом возбуждении (когда интенсивность ФЛ пропорциональна  $N_{\hbar\omega}$ ) концентрация возбужденных центров мала по сравнению с N и ею можно пренебречь в первом члене уравнений (2). В этих же условиях

$$\alpha_{i,j} = \alpha_{k,l} = \frac{m}{12} c_p p_1 \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=1}^{3} n_{ij} \quad (i, j \neq k, l), \quad (3)$$

где *m* — отношение скорости захвата дырок на изучаемые комплексы к полной скорости ухода дырок из валентной зоны (вследствие захвата на все глубокие центры и межзонной рекомбинации). Решая систему уравнений, представляющую собой совокупность уравнений (2) для i = 1, 2, 3, 4, можно определить величины  $n_{ij}/\tau_0$  при любом направлении и поляризации возбуждающего света и затем определить интенсивность и линейную поляризацию излучения при любом направлении наблюдения ФЛ. При этом необходимо знать относительный вклад ротатора в излучение света дефектом. В наших расчетах эта величина полагалась равной относительному вкладу ротатора в поглощение.

В экспериментах по изучению поляризованной ФЛ нами использовалась ортогональная схема, в которой направление возбуждающего света и направление наблюдения ФЛ взаимно перпендикулярны. Направление электрического вектора возбуждающей световой волны задавалось углом  $\eta$ , отсчитываемым от оси, перпендикулярной направлениям падающего светового потока и наблюдения ФЛ. Измерялась степень поляризации ФЛ  $\rho(\eta)$ 

$$\rho(\eta) = \frac{I_{\parallel}(\eta) - I_{\perp}(\eta)}{I_{\parallel}(\eta) + I_{\perp}(\eta)},\tag{4}$$

где  $I_{\parallel}(\eta)$  и  $I_{\perp}(\eta)$  — соответственно интенсивности  $\Phi \Pi$  с электрическим вектором световой волны, параллельным и перпендикулярным оси, от которой отсчитывается угол  $\eta$ . При этом в основном применялись два типа ориентации кристалла относительно направлений возбуждающего света и наблюдения  $\Phi \Pi$ : [110]–[001] и [100]– [010] (первым указывается направление возбуждающего потока, вторым — направление наблюдения). В этих случаях  $\rho(\eta)$  имеет экстремумы при  $\eta = 0$  и  $\eta = 90^{\circ}$ .

Вычисления в указанных выше предположениях дают

$$\rho(\eta = 0) = \rho_1 = \frac{1 + (1 - m)\tau_0 c_p p_1}{1 + \tau_0 c_p p_1}$$
$$\times \frac{f_1 + \frac{\tau}{\tau_0} (1 + \tau_0 c_p p_1) f_2}{f_3 + \frac{\tau}{\tau_0} [(1 + \tau_0 c_p p_1) f_4 - \frac{1}{3} m \tau_0 c_p p_1 f_5]} \quad (5)$$

для ориентации [110]-[001] и

$$\rho(\eta = 0) = \rho_2 = \frac{1 + (1 - m)\tau_0 c_p p_1}{1 + \tau_0 c_p p_1}$$
$$\times \frac{\frac{\tau}{\tau_0} (1 + \tau_0 c_p p_1) f_5}{f_3 + \frac{\tau}{\tau_0} [(1 + \tau_0 c_p p_1) f_4 - \frac{1}{3} m \tau_0 c_p p_1 f_5]} \quad (6)$$

для ориентации [100]–[010]. Здесь  $f_1, \ldots, f_5$  — величины, зависящие только от параметров диполя и не зависящие от температуры.

$$f_{1} = (1 - 2\mu)^{2} (\cos \varphi - 2\sqrt{2} \sin \varphi)^{2} \cos^{2} \varphi,$$
  

$$f_{2} = 2(1 - 2\mu)^{2} (\cos^{2} \varphi + 4 \sin^{2} \varphi) \cos^{2} \varphi,$$
  

$$f_{3} = 4(1 + \mu)^{2},$$
  

$$f_{4} = (\cos^{2} \varphi + 2 \sin^{2} \varphi + 2\mu \cos^{2} \varphi)^{2} + 2(\cos^{2} \varphi + 2\mu \sin^{2} \varphi)^{2},$$
  

$$f_{5} = (1 - 2\mu)^{2} (\cos^{2} \varphi - 2 \sin^{2} \varphi)^{2}.$$



Рис. 2. Зависимости степеней поляризации фотолюминесценции  $\rho_1$  (1, 2) и  $\rho_2$  (3, 4) для осциллятора (*a*) и ротатора (*b*) от угла  $\varphi$ . 1, 3 —  $\tau/\tau_0 \rightarrow \infty$ ; 2, 4 —  $\tau/\tau_0 \rightarrow 0$ .

В то же время для рассматриваемых ориентаций

$$\rho(\eta = 90^\circ) \equiv 0. \tag{7}$$

Выражения (5), (6) показывают, что температурная зависимость поляризации излучения может быть вызвана как изменением вероятности непосредственной переориентации дисторсии в возбужденном состоянии (изменением величины  $\frac{\tau}{\tau_0}(1+\tau_0c_pp_1))$ , так и появлением возбужденных центров любой группы с любым возможным направлением дисторсии вследствие выброса дырок с комплексов, возбужденным светом, и обратного захвата их на любые невозбужденные комплексы той же природы (перенос возбуждения).

Термический выброс дырок с комплексов в валентную зону приводит также к уменьшению интенсивности ФЛ этих комплексов [2,16], которое в случае возбуждения ФЛ светом из собственной полосы поглощения полупроводника описывается выражением

$$I = mN_{e-h} \frac{1}{1 + (1 - m)\tau_0 c_p p_1},$$
(8)

где  $N_{e-h}$  — число электронно-дырочных пар, генерируемых возбуждающим ФЛ светом в единицу времени. Входящая в выражения (5), (6), (8) величина *m* может быть оценена, как это делалось в [16], из изменения интенсивности квазимежзонной рекомбинации, происходящей при падении *I* из-за термического выброса дырок с комплекса.

Если процессы выброса и обратного захвата дырок при резонансном возбуждении отсутствуют, т. е. дефект создает достаточно глубокий уровень, а температура не слишком высока  $(c_p p_1 \rightarrow 0)$ , то поляризация излучения при выбранной геометрии эксперимента и  $\eta = 0$  зависит только от направления и типа излучателя и возможности переориентации в возбужденном состоянии, т. е. от  $\varphi$ ,  $\mu$ и  $\tau/\tau_0$ . Для предельных значений  $\mu$  ( $\mu = 1$  и  $\mu = 0$ ) и  $\tau/\tau_0$  ( $\tau/\tau_0 \rightarrow \infty$  и  $\tau/\tau_0 \rightarrow 0$ ) зависимости  $\rho_1$  и  $\rho_2$  от  $\varphi$ в этом случае показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2, практически для любых направлений диполя (кроме направлений, близких к исходной оси комплекса) переориентация дисторсий комплекса в возбужденном состоянии приводит к значительному абсолютному изменению  $\rho(\eta = 0)$  по крайней мере в одной из двух исследованных конфигураций. Этот вывод остается справедливым и для суперпозиции осциллятора и ротатора, за исключением случаев, когда значения  $\mu$  лежат в области, близкой к  $\mu = 0.5$ . Отметим также, что, согласно (5) и (6),  $\varphi$  и  $\mu$  могут быть найдены аналитически из значений  $\rho_1$  и  $\rho_2$  при низкой температуре, когда  $\tau/\tau_0 \rightarrow \infty$ :

$$\varphi = \pm \arctan\left(\sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(1 \pm \frac{3\rho_1}{2\rho_2}\right)}\right), \qquad (9)$$

$$\mu = \frac{1}{2} - \frac{\pm\sqrt{(3\rho_1 + 2\rho_2)(3 - \rho_2)} - \frac{1}{2}(3\rho_1 + 2\rho_2)}{4 - \rho_1 - 2\rho_2}.$$
 (10)

#### 3. Результаты экспериментов

Образцы для исследования были вырезаны из нескольких кристаллов GaAs: Te, выращенных методом Чохральского в направлении [100]. Они имели различные концентрации электронов (n) в диапазоне  $\sim (2 \cdot 10^{17} \div 2 \cdot 10^{18})$  см $^{-3}$  и представляли собой пластины с размерами ~ 3 × 15 × 20 мм. Методика измерений ФЛ, ее поляризации и спектров возбуждения была подобна использовавшейся в работе [10]. Образец для исследования, находящийся в сосуде Дюара, прижимался к массивному медному держателю, обеспечивающему однородное распределение температуры по площади образца, и обдувался парами жидкого азота, поток которых регулировался. Температура измерялась двумя термопарами медь-константан, прижатыми к верхнему и нижнему торцам образца. В процессе эксперимента показания этих термопар различались не более чем на 0.2 К. Как показали контрольные измерения, степень деполяризации света, пропускаемого образцом и сосудом Дюара, не превышала 1%.

В спектрах ФЛ всех исследованных образцов при низкой температуре и межзонном возбуждении наблюдалась полоса с максимумом излучения при энергии фотонов вблизи 1.18 эВ, связанная с исследуемыми комплексами, и краевое излучение с максимумом при энергии фотонов ~ 1.51 эВ (рис. 3). С повышением температуры спектры краевого излучения сдвигались в сторону меньших энергий фотонов и уширялись. Полоса излучения исследуемых дефектов при температурах ниже  $\sim 140\,\mathrm{K}$ изменялась мало, а затем по мере увеличения температуры ее интенсивность падала и вследствие этого вырастала относительная интенсивность полосы с максимумом около 0.95 эВ, приписываемой комплексам с более глубоким энергетическим уровнем [17] (рис. 3). При этом отношение интенсивностей полос с максимумами при 0.95 и 1.18 эВ при данной температуре изменялось от образца к образцу и, как правило, уменьшалось с увеличением концентрации свободных электронов в образце. В спектре образцов с концентрацией  $\sim 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> даже при низких температурах преобладала полоса 0.95 эВ. Зависимости от температуры полных интенсивностей "краевого излучения" (I<sub>cv</sub>) и излучения исследуемых комплексов (I) при межзонном возбуждении показаны на рис. 4. Как это уже наблюдалось ранее [16], падение интенсивности полосы 1.18 эВ сопровождается ростом интенсивности краевого излучения.

Спектры возбуждения полосы 1.18 эВ представлены на рис. 5, а. Повышение температуры, как видно из рис., приводит к уширению и сдвигу длинноволнового края спектров в область меньших энергий фотонов. Возбуждение ФЛ поляризованных светом с энергией фотонов ( $\hbar\omega_{\rm exc}$ ) ниже ширины запрещенной зоны, как было впервые обнаружено в [18], приводило к возникновению поляризации ФЛ. При этом в соответствии с результата-



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции образца с  $n = 5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> при возбуждении светом из собственной полосы поглощения. *T*, K: 1 - 80, 2 - 150, 3 - 180, 4 - 230. Интенсивности "квазимежзонной" и примесной фотолюминесценции для каждой температуры приведены в произвольных единицах.



**Рис. 4.** Температурные зависимости интегральной интенсивности полосы излучения комплекса  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$   $(1 \div 3)$  и квазимежзонной полосы  $(2 \div 4)$ . Концентрация электронов в образцах, см<sup>-3</sup>:  $1, 4 - 10^{18}$ ;  $2, 5 - 5 \cdot 10^{17}$ ;  $3, 6 - 2 \cdot 10^{17}$ . Сплошные линии — расчет согласно выражениям (8), (12) при следующих значениях параметров:  $E_T = 170 \text{ муB}$ ,  $(1 - m)\tau_0 c_p^0 N_v$ :  $1 - 3.6 \cdot 10^4$ ,  $2 - 8.7 \cdot 10^4$ ,  $3 - 2 \cdot 10^5$ .

ми расчетов, приведенными в разд. 2, наблюдалось, что  $\rho(\eta = 90^\circ) \equiv 0$  при обеих использованных ориентациях кристалла ([110]–[001] и [100]–[010]).

Величины  $\rho(\eta = 0)$  при этих ориентациях зависели от  $\hbar \omega_{\rm exc}$  и температуры. Зависимости  $\rho(\eta = 0)$  от  $\hbar \omega_{\rm exc}$  при различных температурах и ориентациях кристалла имели одинаковый вид и для случая ориентации [110]-[001] приведены на рис. 5, b. Как видно из рис. 5, при достаточно низких  $\hbar \omega_{\rm exc} \rho(\eta = 0)$  не зависит от  $\hbar \omega_{\rm exc}$ . Существование такой области в спектрах поляризации ФЛ указывает на то, что в ней имеет место только резонансное возбуждение исследуемых комплексов.<sup>1</sup> Величины  $\rho(\eta = 0)$  в этой области в пределах погрешности измерений не зависят от  $\hbar\omega_{em}$  и являются характеристикой этих центров. В случаях ориентаций [110]-[001] и [100]-[010] они должны соответствовать  $\rho_1$  и  $\rho_2$  (см. выражения (5) и (6)). С увеличением температуры от 77 до ~ 120 К экспериментальные величины  $\rho_1$  и  $\rho_2$  практически оставались постоянными и соответственно составляли  $0.28 \pm 0.02$  и  $0.08 \pm 0.01$  как и при 2К [10]. Дальнейший рост температуры приводил к существенному падению  $\rho_1$  и  $\rho_2$ . С результатами расчетов сопоставлялись экспериментальные температурные зависимости параметра  $\rho_1$ , относительная погрешность определения для которого меньше, чем для  $\rho_2$ . Эта зависимость показана на рис. 6 и 7.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Постоянство  $\rho(\eta = 0)$  и равенство нулю  $\rho(\eta = 90^{\circ})$  в этой области, а также постоянство  $\rho(\eta = 0)$  по спектру исследуемой полосы ФЛ, наблюдаемые нами, свидетельствуют также о том, что влиянием рассеянного возбуждающего света и полосы излучения 0.95 эВ в использованных нами областях  $\hbar\omega_{\rm exc}$  и  $\hbar\omega_{em}$  можно пренебречь.

#### 1067

## 4. Обсуждение

4.1 Область низких температур. Постоянство поляризации исследуемой полосы ФЛ в широком диапазоне температур (2 ÷ 120 K) показывает, что в этой области отсутствуют как термический выброс и захват дырок комплексом V<sub>Ga</sub>Te<sub>As</sub>, так и переориентация дисторсий непосредственно в излучающем состоянии. В этом случае, согласно выражению (9), отношение  $\rho_1/\rho_2$  зависит только от угла  $\varphi$ , характеризующего положение оси элементарного излучателя в плоскости симметрии дефекта. Величины этого угла, удовлетворяющие экспериментальному значению  $\rho_1/\rho_2$ , приближенно равны  $\pm 15^\circ$  и  $\pm 51^\circ$ . С другой стороны, в модели, предполагающей слабое расщепление  $t_2$ -состояния  $V_{Ga}$  донором в комплексе [6], величина  $\varphi$  может быть связана с отношением этого расщепления, описываемого в работе [6] параметром  $\alpha$ , к энергии ян-теллеровской стабилизации (Е<sub>IT</sub>). Действительно, в этой модели направление излучающего диполя в реальных координатах x, y, z (рис. 1) совпадает с направлением радиус-вектора положения точки минимума



**Рис. 5.** Спектральные распределения интенсивности возбуждения фотолюминесценции в полосе 1.18 эВ (*a*) и спектры поляризации этой полосы при возбуждении поляризованным светом в случае ориентации кристалла [110]–[001] (*b*). *T*, K: 1 - 80, 2 - 120, 3 - 130, 4 - 150, 5 - 165, 6 - 180, 7 - 230.

адиабатических потенциалов вакансионного комплекса в пространстве взаимно ортогональных обобщенных координат  $Q_4$ ,  $Q_5$ ,  $Q_6$ , связанных с  $F_2$ -колебаниями атомов, окружающих  $V_{\text{Ga}}$ . В первом порядке теории возмущений по  $\alpha/E_{JT}$  это дает следующее соотношение между  $\varphi$ ,  $\alpha$  и  $E_{JT}$ :

$$\sqrt{3}\sin\varphi = 1 - \frac{2\alpha}{3E_{JT}}.$$
 (11)

При этом  $\alpha > 0$  [6]. Из (11) следует, что с предположением об относительной малости влияния донора на состояния вакансии в комплексе  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  [6] и согласуется лишь значение  $\varphi \approx 15^{\circ}$ . Используя указанные выше значения  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , из (10) можно также найти, что  $\mu \approx 0.16$ . Таким образом, относительный вклад линейного осциллятора в поглощение и излучение комплекса заметно превышает вклад ротатора.

4.2 Температурные зависимости интенсивностей фотолюминесценции при межзонном возбуждении. Рассмотрим температурное изменение интенсивности ФЛ комплексов при межзонном возбуждении, показанное на рис. 4. Эти зависимости, как указывалось в [2,16], связаны с термической эмиссией в валентную зону дырок, захваченных дефектом, и могут быть описаны выражением (8), в котором

$$c_p p_1 = c_p^0 N_v \exp(-E_T/kT),$$
 (12)

где  $c_p^0$  (скорость захвата дырок комплексом в пределе высоких температур),  $N_v$  (эффективная плотность состояний в валентной зоне),  $E_T$  (энергия активации эмиссии дырок) — константы, одинаковые для всех образцов. Параметры  $\tau_0$  и *m*, согласно [2,13,16,19], в области сильного изменения *I* практически не зависят от температуры, но различны для различных образцов.

Аппроксимация экспериментальных зависимостей I(T) выражениями (8) и (12) показана на рис. 4 и достигалась при  $E_T = 170$  мэВ. Величины  $(1-m)\tau_0 c_p^0 N_{\nu}$ , полученные при такой аппроксимации, для образцов с разной концентрацией электронов приведены в подписи под рис. 4.

Диапазон возможных значений *m* может быть определен из изменения интенсивности квазимежзонного излучения  $I_{cv}$  при падении I с ростом температуры (рис. 4), как уже указывалось в разд. 2. Действительно, рост *I*<sub>*cv*</sub>, наблюдаемый в области резкого падения интенсивности излучения комплексов при межзонном возбуждении, связан с увеличением неравновесной концентрации дырок в валентной зоне из-за термического выброса дырок, захватываемых комплексами [2,16]. При этом интенсивность  $I_{cv}$  изменяется от величины  $I_{cv}^0$ , соотвествующей полному отсутствию выброса дырок с комплексов, до величины *І*<sup>ет</sup><sub>су</sub>, отвечающей практически полному возвращению в валентную зону дырок, захватываемых комплексами. Используя модель, рассмотренную в [16], легко показать, что в случае слабого возбуждения ФЛ (линейная зависимость I и I<sub>cv</sub> от интенсивности возбуждения) величина m связана с относительным изменением Ісу соотношением

$$m = 1 - I_{cv}^0 / I_{cv}^{em}.$$
 (13)



**Puc. 6.** Температурная зависимость  $\rho_1$  для полосы излучения комплексов  $V_{\text{Ga}}$  Te<sub>As</sub> ( $\hbar\omega_{\text{exc}} = 1.35 \div 1.36 \Rightarrow$ B,  $\hbar\omega_{em} = 1.20 \div 1.25 \Rightarrow$ B). Образец с  $n = 5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Сплошные линии — расчет в соответствии с выражениями (5) и (14) в случае  $\tau/\tau_0 \to \infty$  (*a*) и в общем случае (*b*). Параметры для вычислений, *m*: I = 0.7, 2 = 0.75, 3 = 0.8, 4 = 0.85, 5 = 0.9, 6, 7, 8, 9 = 0.72.  $E_B$ , мэВ:  $I \div 5, 9 = \infty$ ;  $6 = 200; 7 = 225; 8 = 250. \varphi = 15^\circ, \mu = 0.16. \tau_0 = 10^{-6}$  с.  $E_T = 170$  мэВ,  $c_n^0 N_v = 3.1 \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>.

Экспериментально величина  $I_{cv}^{em}$  определялась максимальной величиной  $I_{cv}$  (рис. 4). Величина  $I_{cv}^{0}$  может быть получена экстраполяцией экспериментальной зависимости  $I_{cv}(T^{-1})$  из области низких температур, когда термический выброс дырок с комплексов отсутствует, к температуре, при которой определяется  $I_{cv}^{em}$ . Погрешность экстраполяции определяет интервал возможных значений *m*, вычисленных согласно соотношению (13). Эти значения *m* составляли 0.85  $\div$  0.95; 0.7  $\div$  0.9 и 0.4  $\div$  0.6 соответственно для образцов с  $n = 10^{18}$ ,  $5 \cdot 10^{17}$  и  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

4.3 Уменьшение наведенной поляризации фотолюминесценции комплексов при повышенных температурах. Как видно из сопоставления рис. 6,7 и 4, падение поляризации исследуемой полосы ФЛ с увеличением температуры происходит примерно в том же диапазоне температур, что и уменьшение ее интенсивности. Таким образом, процессы выброса и обратного захвата дефектами дырок могут играть существенную роль в температурной деполяризации излучения и их необходимо учитывать при анализе экспериментальных зависимостей  $\rho_1(T)$  с помощью выражения (5). В этих условиях, чтобы наблюдать влияние процессов переориентации центров в возбужденном состоянии на температурную деполяризацию ФЛ, нужно исследовать образцы с возможно меньшим параметром *m*, что соответствует образцам с малой концентрацией электронов. Однако такие образцы слабо излучают в исследуемой полосе ФЛ, и интенсивность этой полосы начинает уменьшаться при более низких температурах. Кроме того, достаточно точному определению поляризации исследуемой полосы для них препятствует очень интенсивная полоса ФЛ с максимумом при энергии фотонов 0.95 эВ. Поэтому детальное сопоставление с теорией было сделано для образцов с  $n = 5 \cdot 10^{17} \, \mathrm{сm}^{-3}$ . Результаты этого сопоставления представлены на рис. 6. Если уменьшение поляризации связано только с термической эмиссией и обратным захватом дырок  $(\tau/\tau_0 \rightarrow \infty)$ , согласно (5) и (6), температурная зависимость  $\rho_1$  и  $\rho_2$  определяется только зависимостью  $\tau_0 c_p p_1$ . Последняя может быть найдена из зависимости I(T) (рис. 4) для данного *m*. Вычисленные таким образом зависимости  $\rho_1(T)$  при различных *т* показаны на рис. 6, *а* и при разумных величинах т близки к экспериментальной кривой. Улучшение согласия экспериментальных и расчетных кривых можно получить, если наряду с эмиссией и обратным захватом дырок учесть переориентацию дисторсий комплекса в возбужденном состоянии. Предполагая при этом, что характеристическое время такой переориентации зависит от температуры в соответствии с выражением

$$\tau = \nu^{-1} \exp(E_B/kT), \qquad (14)$$

где  $E_B$  — высота барьера между эквивалентными конфигурациями,  $\nu$  — частота соударений со стенками барьера, мы получили хорошее согласие расчета и эксперимента (рис. 6, b) при  $E_B = 200 \div 260$  мэВ и  $\nu^{-1} = 10^{-11} \div 10^{-13}$  с. Эти же параметры дают удовлетворительное согласие расчета с экспериментальными зависимостями поляризации также для образцов с другими концентрациями электронов (рис. 7). Величина  $\tau_0$ , необходимая для аппроксимации экспериментальных данных, в этом случае изменялась от 0.6 до 1.3 мкс для образцов с концентрацией электронов  $10^{18}$  и  $2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, что хорошо согласуется со значениями  $\tau_0$ , полученными



Рис. 7. Температурная зависимость  $\rho_1$  для полосы излучения комплексов  $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$  ( $\hbar\omega_{\text{exc}} = 1.35 \div 1.36$  эВ,  $\hbar\omega_{em} = 1.20 \div 1.25$  эВ). Образцы с  $n = 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> (1) и  $n = 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (2). Сплошные линии — расчет в соответствии с выражениями (5) и (14) при значениях параметров, *m*: 1 - 0.4, 2 - 0.85.  $\tau_0$ ,  $10^{-6}$  с: 1 - 1.07, 2 - 0.77.  $E_B = 225$  мэВ. Остальные параметры те же, что и в подписи к рис. 6.

в [13]. При этом величина *m* с ростом концентрации электронов увеличивалась примерно от 0.4 до 0.9 и соответствовала оценкам, сделанным на основании выражения (13). Однако, как указывалось выше, отличие расчетных кривых, полученных без учета переориентации дисторсии в возбужденном состоянии, от экспериментальных кривых невелико (рис. 6, а). В связи с этим существующая погрешность измерений, а также упрощенность модели, предполагающей независимость *m* от температуры и отсутствие термической эмиссии дырок, образующихся при поглощении света неконтролируемыми акцепторами, не позволяют однозначно утверждать, что эта переориентация играет заметную роль в деполяризации излучения при  $T = 130 \div 230 \,\mathrm{K}$ . Поэтому согласие расчетов с экспериментальными данными, демонстрируемое на рис. 6, b и 7, означает лишь, что барьер для переориентации в возбуженном состоянии не может быть ниже  $\sim 200$  мэВ.

## 5. Заключение

Проведенный анализ показывает, что поляризация полосы  $\Phi \Pi$  с максимумом около 1.18 эВ в *n*-GaAs: Те при резонансном возбуждении поляризованным светом в широком интервале температур (2 ÷ 230 K) хорошо описывается однодипольным приближением в рамках модели вызывающего эту  $\Phi \Pi$  комплекса  $V_{\rm Ga}$ Te<sub>As</sub>, развитой в работах [5,6,11,12]. Уменьшение поляризованным светом, при температурах выше ~ 120 K обусловлено, главным образом переносом возбуждения к комплексам с любыми возможными ориентациями исходной оси

Физика и техника полупроводников, 1997, том 31, № 9

и ян-теллеровской дисторсии (вследствие термической эмиссии дырок возбужденными светом комплексами и их обратного захвата), а также может быть частично связано с переориентацией дисторсий в течение жизни возбужденного состояния комплекса. Высота энергетического барьера для такой переориентации не ниже  $\sim 200$  мэВ.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант N 95-02-04146-а).

#### Список литературы

- [1] E.W. Williams. Phys. Rev., 168, 922 (1968).
- [2] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich, V.I. Vovnenko. Phys. Stat. Sol. (a), 34, 777 (1976).
- [3] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Рещиков, В.Р. Сосновский. ФТП, 26, 1269 (1992).
- [4] A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov, V.R. Sosnovskii. Proc. Estonian Acad. Sci. Phys. Math., 44, No. 2/3, 212 (1995).
- [5] A.A. Gutkin, N.S. Averkiev, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. In: *Defects in Semiconductors 18*, ed. by M. Suezawa and H. Katayama-Yoshida (Mater. Sci. Forum, **196–201**, pt. 1, 1995) p. 231.
- [6] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Рещиков, В.Е. Седов. ФТП. 30, 1123 (1996).
- [7] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev., 134, 1359 (1964).
- [8] E.L. Elkin, G.D. Watkins. Phys. Rev., **174**, 881 (1968).
- [9] X.-Q. Fan, S.-G. Shen, D.-X. Zhang. Phys. Rev. B, 42, 9501 (1990).
- [10] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Рещиков, В.Е. Седов, В.Р. Сосновский. ФТП, 25, 50 (1991).
- [11] A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. Zeitschrift fur Physikalische Chemie (будет опубликовано в 1997 г.).
- [12] А.А. Гуткин, М.А. Рещиков, В.Р. Сосновский. ФТП, 27, 1516 (1993).
- [13] К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович, В.Е. Родионов. ФТП, 11, 35 (1977).
- [14] П.П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул, кристаллов (Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, М., 1959).
- [15] Е.Е. Букке, Н.Н. Григорьев, М.В. Фок. Тр. ФИАН, 79, 108 (1974).
- [16] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich. Phys. Stat. Sol (a), 44, 777 (1977).
- [17] A.A. Gutkin, M.A. Reshchikiv, V.R. Sosnovskii. Semicond. Sci. Technol., 9, 2247 (1994).
- [18] И.А. Буянова, С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман. ФТТ, **27**, 748 (1985).
- [19] В.И. Вовненко, К.Д. Глинчук, К. Лукат, А.В. Прохорович. ФТП, 14, 1003 (1980).

Редактор В.В. Чалдышев

# Investigation of the $V_{Ga}Te_{As}$ complex in *n*-GaAs through polarized photolumeniscence study in the temperature range of 77–230 K

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

A.F. loffe Phys.-Technical Inst., 194021 St.-Petersburg, Russia

Abstract In GaAs: Te with different electron concentrations, polarization of the 1.18 eV photoluminescence band caused by resonant excitation of the  $V_{Ga}Te_{As}$  complexes by polarized light has been studied in the temperature range of  $77 \div 230$  K. Within the model of these defects suggested before, we have obtained in one-dipole approximation theoretical expressions for polarization of their emission, accounting for possible reorientation of the Jahn-Teller distortions of the complexes. It is shown that temperature dependence of polarization of the investigated band is described well by these expressions and parameters characterizing optical dipoles of the complexes are evaluated. A decrease in polarization at temperatures higher than  $\sim 120 \,\mathrm{K}$  results from transport of excitation to the complexes with any possible orientations of the initial complex axis and the Jahn-Teller distortion (due to thermal emission and back capture of holes bound to the excited complexes) and also may be partially related to reorientation of distortions during life of the excited state of the complex. The barrier height for such reorientation is not less than  $\sim 200\,\mathrm{meV}$ .