

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, СВЯЗАННАЯ С ЦЕНТРАМИ $\text{Au}_{\text{Ga}}$ В $\text{GaAs} : \text{Au}$

Гуткин А. А., Седов В. Е., Цацульников А. Ф.

Исследована фотолюминесценция (ФЛ)  $\text{GaAs} : \text{Au}$  при  $\sim 2$  и 77 К. Введение Au приводит к появлению в спектре ФЛ примесных полос с максимумами около 1.07, 1.425 и 1.46 эВ. Спектр полосы 1.07 эВ аппроксимирован расчетным в предположении определяющей роли взаимодействия локализованных на излучающих центрах дырок с LO- и TA-фононами. Получены значения энергии бесфононного перехода ( $1.125 \pm 0.005$  эВ) и констант взаимодействия с LO- и TA-фононами (соответственно  $1.0 \pm 0.1$  и  $2.9 \pm 0.3$ ). Величина энергии бесфононной линии хорошо согласуется с энергией  $E_p + 0.4$  эВ уровня, наблюдаемого в  $\text{GaAs} : \text{Au}$  электрическими методами. Поведение полосы 1.07 эВ при одноосных давлениях качественно подобно поведению ФЛ  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0$  и  $\text{Ag}_{\text{Ga}}^0$ , что свидетельствует о том, что центр, ответственный за эту полосу, представляет собой двухзарядный акцептор  $\text{Au}_{\text{Ga}}^{2-}$ , окружение которого в силу эффекта Яна—Теллера искажено так, что комплекс  $\text{Au}_{\text{Ga}}^{2-} 4 \text{As}$  имеет тетрагональную симметрию. Количественные отличия от поведения ФЛ  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0$  могут быть связаны с более высокими значениями для  $\text{Au}_{\text{Ga}}^0$  энергии ян-теллеровской стабилизации и ее отношения к величине спин-орбитального расщепления.

Легирование  $\text{GaAs}$  элементами первой группы Cu, Ag и Au, как известно, приводит к появлению в запрещенной зоне акцепторных уровней, отстоящих от вершины валентной зоны на энергии соответственно  $\sim 0.15$  [1],  $\sim 0.23$  [2, 3] и  $\sim 0.4$  эВ [2, 3]. К настоящему времени достаточно точно установлено, что первый и второй уровни обусловлены акцепторами  $\text{Cu}_{\text{Ga}}$  [4] и  $\text{Ag}_{\text{Ga}}$  [5]. Решающую роль в такой идентификации сыграли пьезоспектроскопические исследования примесной фотолюминесценции (ФЛ), вызванной рекомбинацией электронов с дырками, находящимися на этих уровнях. ФЛ  $\text{GaAs} : \text{Au}$  в литературе не описана, и строение центра с уровнем  $E_T = E_p + 0.4$  эВ не известно.

В настоящей работе исследованы и проанализированы спектры ФЛ  $\text{GaAs} : \text{Au}$  при межзонном возбуждении и одноосных давлениях вдоль главных кристаллографических осей.

Золото вводилось диффузией из напыленного слоя в откачанных ампулах (As не добавлялся) при 900 °С в ориентированные образцы *n*- $\text{GaAs}$  с концентрацией электронов  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при 300 К. По завершении диффузии ампула охлаждалась в воде. Перед измерениями с поверхности удалялся травлением слой толщиной  $\sim 30$  мкм. Образцы  $\text{GaAs} : \text{Au}$  были сильно компенсированными и при температуре 300 К имели высокое сопротивление. На рис. 1 приведены измеренные при  $\sim 2$  К спектры ФЛ образцов исходного  $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaAs} : \text{Au}$  и  $\text{GaAs}$ , подвергнутого той же термообработке, что  $\text{GaAs} : \text{Au}$ , но не покрытого слоем Au. В результате диффузии появились полосы с максимумами около 1.07, 1.425 и 1.46 эВ, которые не наблюдаются в спектрах ни исходного, ни контрольного образцов (на рис. 1 в области  $\hbar\omega \geq 1.4$  эВ приведен только спектр  $\text{GaAs} : \text{Au}$ ). Термообработка привела также к появлению полосы с максимумом около 1.36 эВ с ее фононным повторением, что вызвано неконтролируемым загрязнением образцов медью.

С уровнем  $E_p + 0.4$  эВ в  $\text{GaAs} : \text{Au}$  может быть связана полоса с  $\hbar\omega_{\text{max}} \approx 1.07$  эВ. Если предположить, что форма этой полосы (которая слабо изменялась в диапазоне температур  $\sim 2$ —77 К) определяется главным образом электрон-фонон-

ным взаимодействием, то для нахождения положения локального уровня энергии, вызывающего указанную ФЛ, необходимо оценить энергию бесфононной линии излучения ( $E_i$ ). Это можно сделать, применяя метод моментов (см., например, [6]). Вычислив нулевой, первый, второй и третий моменты для полосы ФЛ при  $\sim 2$  К, приведенной на рис. 2, а, и используя выражения для этих величин, полученные в одномерном линейном случае и приближении нулевой температуры, можно получить следующие эффективные величины: энергию фонона  $\hbar\Omega_{\text{эфф}} \approx 35$  мэВ, среднюю энергию излучаемых фотонов  $\hbar\bar{\omega}_{\text{эфф}} \approx 1.055$  эВ, константу взаимодействия с фононами  $N_{\text{эфф}} \approx 1.8$ . В этом случае  $E_i = \hbar\bar{\omega}_{\text{эфф}} + N_{\text{эфф}}\hbar\Omega_{\text{эфф}} \approx 1.12$  эВ.

Спектр исследуемой полосы ФЛ можно попытаться описать, предположив, что доминирующий вклад в ее форму вносит взаимодействие с LO- и TA-фоно-

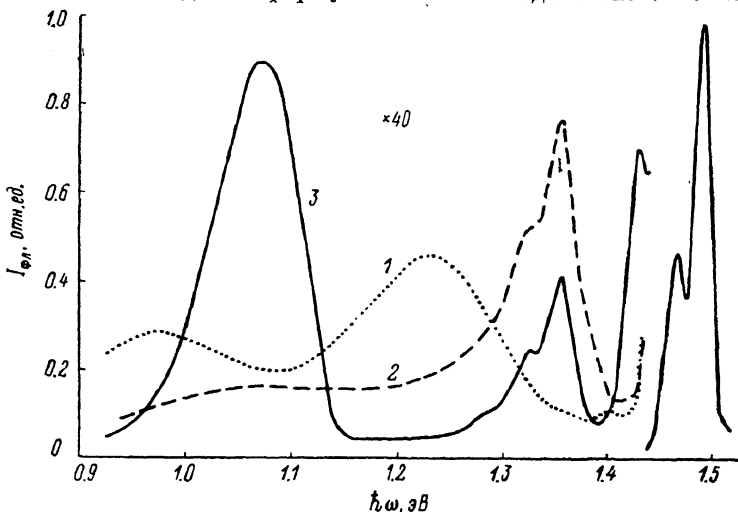


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции.

Исходный GaAs (1), контрольный образец, подвергнутый той же термообработке, что GaAs : Au (2), GaAs : Au (3).  $T \approx 2$  К.

нами, так же как в случае  $\text{AgGa}$  [7]. Тогда при низких температурах спектральное распределение интенсивности ФЛ имеет вид [7]

$$I_{\text{ФЛ}}(\hbar\omega) \sim \sum_{n_1, n_2} \frac{N_{TA}^{n_1}}{n_1!} \frac{N_{LO}^{n_2}}{n_2!} \frac{1}{1 + (\hbar\omega + n_1\hbar\Omega_{TA} + n_2\hbar\Omega_{LO} - E_i)^2/b^2}, \quad (1)$$

где  $\hbar\Omega_{TA}$  и  $\hbar\Omega_{LO}$  — энергии TA- и LO-фононов,  $N_{TA}$  и  $N_{LO}$  — константы взаимодействия с TA- и LO-фононами,  $n_1$  и  $n_2$  — число TA- и LO-фононов, испускаемых в отдельном акте излучения ( $n_i = 1, 2, 3, \dots$ ),  $b$  — половина ширины бесфононной линии излучения на уровне  $0.5 I_{\text{ФЛ max}}$ . При аппроксимации экспериментального спектра полосы ФЛ выражением (1) использовались значения  $\hbar\Omega_{TA} = 11$  мэВ,  $\hbar\Omega_{LO} = 36$  мэВ [7], а величины  $N_{TA}$ ,  $N_{LO}$ ,  $b$  и  $E_i$  подбирались. Аппроксимация производилась по всей полосе вплоть до интенсивностей, составляющих  $5 \cdot 10^{-2} I_{\text{ФЛ max}}$ , и давала удовлетворительные результаты (рис. 2, а) при следующих величинах подбираемых параметров:  $E_i = 1.125 \pm 0.005$  эВ,  $b \approx 10$  мэВ,  $N_{TA} = 2.9 \pm 0.3$ ,  $N_{LO} = 1.0 \pm 0.1$ . Величина  $E_i$ , полученная таким путем, практически совпадает со значением, полученным методом моментов. Если рассматриваемая полоса ФЛ вызывается рекомбинацией свободных электронов (или электронов, связанных на мелких донорных уровнях) с дырками, локализованными на глубоком центре, то энергия его уровня  $E_T \approx E_v + (E_g - E_c) \approx E_v + 0.4$  эВ, что соответствует уровню акцептора, наблюдавшегося электрическими методами в работах [2, 3].

Для получения информации о строении этого центра было исследовано поведение его ФЛ при температуре 77 К и одноосных давлениях ( $P$ ) вдоль главных

кристаллографических осей. На рис. 2, б представлена зависимость от  $P$  интегрального поляризационного отношения  $r^* = I_{\parallel} / I_{\perp}$  ( $I_{\parallel}$ ,  $I_{\perp}$  — интенсивности ФЛ с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным  $P$ ), измеренного в полосе шириной  $\sim 20$  мэВ вблизи максимума ФЛ для случаев  $P \parallel [100]$  и  $P \parallel [111]$ . Видно, что поляризация резко анизотропна: при  $P \parallel [100]$   $r^*$  уже при  $P \approx 3$  кбар возрастает до  $\sim 7$  и затем изменяется слабо, а при  $P \parallel [111]$  практически остается равным 1 до  $\sim 3$  кбар и не превышает  $\sim 1.5$  при  $P \approx 10$  кбар.<sup>3</sup> В случае  $P \parallel [110]$  поляризация зависела от направления наблюдения. При наблюдении вдоль оси  $[001]$   $r^*$  вело себя так же, как в случае  $P \parallel [111]$ , а при наблюдении вдоль  $[110]$  — качественно так же, как в случае  $P \parallel [100]$ , но величины  $r^*$  при тех же давлениях были меньше. Время установления поляризации было значительно меньше постоянной времени измерительной установки ( $\sim 1$  с).

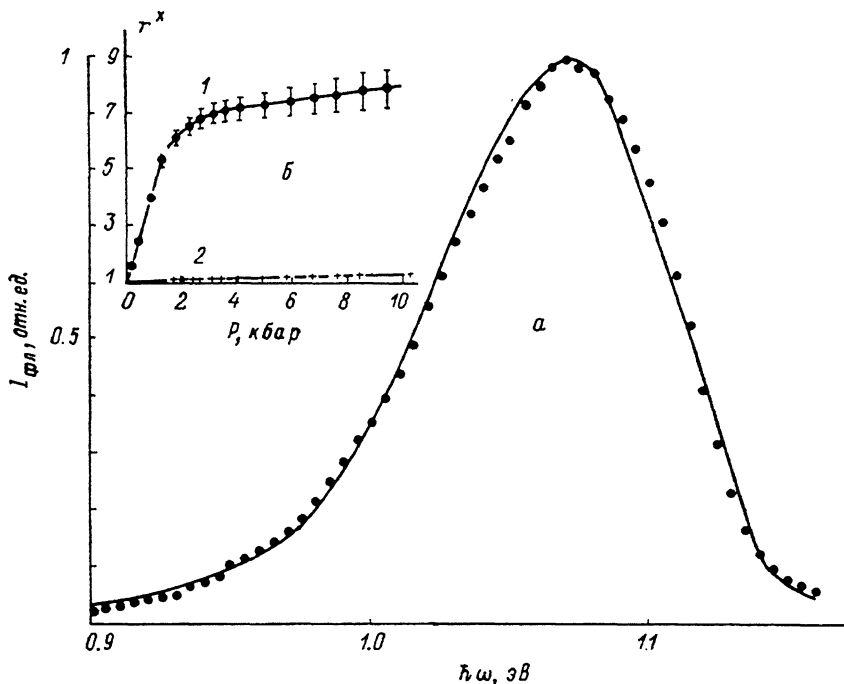


Рис. 2. Фотолуминесценция, связанная с уровнем  $E_p + 0.4$  эВ

а — спектр фотолуминесценции при  $\sim 2$  К. Сплошная линия — эксперимент, точки — расчет; б — зависимость интегрального поляризационного отношения излучения от величины одноосного давления. 1 —  $P \parallel [100]$ , 2 —  $P \parallel [111]$ .  $T = 77$  К.

Давление вызвало также смещение полосы в коротковолновую область при  $P \parallel [111]$  и в длинноволновую при  $P \parallel [100]$  (рис. 3). Форма полосы заметно не изменялась.

Отмеченные выше особенности ФЛ в основном качественно подобны наблюдавшимся для центров  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0$  (при  $P \leq 2$  кбар) [4, 8, 9] и  $\text{Ag}_{\text{Ga}}^0$  [5]. Это позволяет заключить, что исследуемый центр в состоянии до захвата электрона представляет собой акцептор  $\text{Au}_{\text{Ga}}^0$ , который, так же как центры  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0$  и  $\text{Ag}_{\text{Ga}}^0$ , анизотропен и имеет симметрию  $D_{2d}$  или  $D_2$ . Быстрое установление поляризации ФЛ, связанной с захватом электрона на этот центр, в случае приложения давления вдоль оси  $[110]$  (или  $[\bar{1}\bar{1}0]$ ), как и для  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0$ , означает быструю переориентацию центров. При  $P \parallel [111]$  выделенные оси всех центров эквивалентны и выстраивания не происходит. Причиной такой анизотропии центра является эффект

<sup>3</sup> Поляризационное отношение, вообще говоря, зависело от энергии фотона внутри полосы. Однако при всех энергиях оно возрастало с увеличением давления качественно так, как показано на рис. 2, б. Изменение  $r$  внутри полосы при высоких давлениях могло быть связано с различным смешиванием расщепившихся состояний колебательным движением атомов комплекса  $\text{Au}_{\text{Ga}}^0$  4 As.

Яна—Теллера, возникающий из-за взаимодействия дырок, локализованных на нем, с неполносимметричными  $E$ -колебаниями комплекса  $\text{Au}_{\text{Ga}}^4\text{As}$ , которое приводит к понижению его симметрии до  $D_{2d}$  или  $D_2$  в результате смещения атомов As из узлов [4, 9, 10].

Количественные различия пьезоспектроскопических характеристик  $\text{Au}_{\text{Ga}}^4$  и  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^4$  (отсутствие подавления эффекта Яна—Теллера при  $P \parallel [111]$  до  $P \approx 10$  кбар, большая величина  $r^*$  и заметное увеличение ее при  $P \geq 3$  кбар в случае  $P \parallel [100]$ ), как и для  $\text{Ag}_{\text{Ga}}^4$  [5], могут быть связаны с большей величиной энергии ян-теллеровской стабилизации и заметным смешиванием ян-теллеровским искажением дырочных состояний, расщепившихся из-за спин-орбитального взаимодействия.

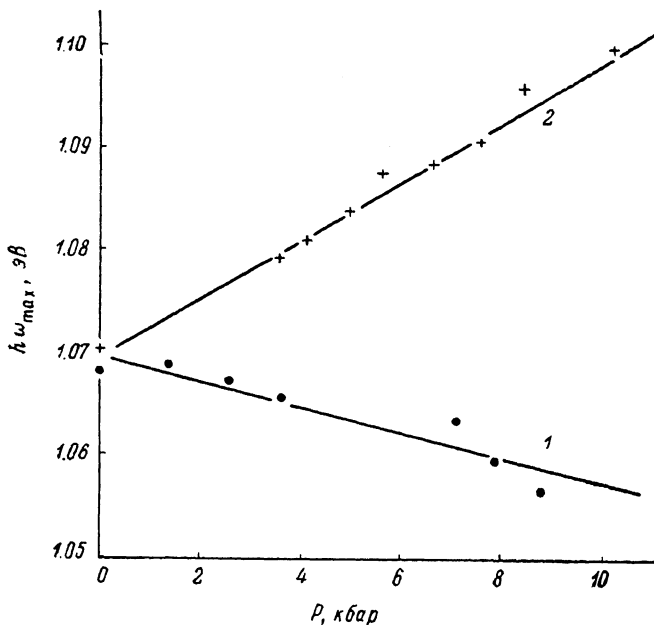


Рис. 3. Зависимость положения максимума фотолуминесценции от величины одноосного давления.

$T=77$  К. 1 —  $P \parallel [100]$ , 2 —  $P \parallel [111]$ .

Для такого ян-теллеровского центра, если указанное выше смешивание еще не слишком велико,<sup>2</sup> смещение положения максимума полосы ФЛ  $\hbar\omega_m$  при давлении вдоль оси [100] линейно и описывается выражением [11]

$$\hbar\omega_m(P) = \hbar\omega_m(0) - \frac{A_T - a_T^k}{C_{11} + 2C_{12}} P + \frac{B_T - b_T^k}{C_{11} - C_{12}} P, \quad (2)$$

где  $C_{11}=1226$  кбар,  $C_{12}=571$  кбар — упругие модули GaAs,  $A_T, a_T^k$  — константы, характеризующие изменение энергии центра в начальном и конечном состояниях относительно  $s$ -зоны при гидростатическом сжатии,  $B_T, b_T^k$  — константы, характеризующие расщепление основных уровней центра до и после захвата электрона в случае  $P \parallel [100]$ .

С другой стороны, при  $P \parallel [111]$ , поскольку эффект Яна—Теллера, как видно из зависимости поляризационного отношения от  $P$ , еще не подавлен, смещение пика ФЛ при  $P \leq 10$  кбар определяется практически только движением  $s$ -зоны относительно  $E_T$  [9], т. е.

$$\hbar\omega_m(P) \approx \hbar\omega_m(0) - \frac{A_T - a_T^k}{C_{11} + 2C_{12}} P. \quad (3)$$

<sup>2</sup> Такое предположение оправдывается линейностью (в пределах ошибок эксперимента) зависимости  $\hbar\omega_m(P)$  (рис. 3) и относительно невысокой величиной поляризационного отношения при «насыщении» (рис. 2, б).

Используя (2) и (3), из данных рис. 3 можно получить  $A_T - a_T^k \approx -7$  эВ,  $B_T - b_T^k \approx -2.7$  эВ. Относительно большая величина  $B_T - b_T^k$  хорошо согласуется с предположением о локализации на центре двух дырок в исходном состоянии (до захвата электрона). Если бы центр связывал только одну дырку ( $b_T^k = 0$ ), значение  $B_T$  по абсолютной величине оказывалось бы значительно превосходящим соответствующую константу для  $\nu$ -зоны ( $-1.96$  эВ [12]), что не наблюдается для однозарядных мелких и глубоких акцепторов.

Отметим также, что полученные выше константы связи локализованных на  $\text{Au}_{\text{Ga}}^0$  дырок с  $TA$ - и  $LO$ -фононами превышают соответствующие величины для центров  $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0$  [13] и  $\text{Ag}_{\text{Ga}}^0$  [7], что согласуется с общими представлениями, предсказывающими увеличение этих констант с ростом энергии связи дырок на акцепторах [14].

#### Список литературы

- [1] Furukawa Y. // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. N 12. P. 1869—1877.
- [2] Yan Z. X., Milnes A. G. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 6. P. 1353—1356.
- [3] Heisinger P. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 33. N 1. P. K39—K41.
- [4] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 7. С. 2046—2052.
- [5] Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е., Цацульников А. Ф. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 1. С. 2072—2074.
- [6] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 1. Пер. с англ. М., 1978. 569 с.
- [7] Blatte M., Schairer W., Willmann F. // Sol. St. Commun. 1970. V. 8. N 16. P. 1265—1268.
- [8] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 10. С. 1970—1977.
- [9] Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 3. С. 415—420.
- [10] Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е., Цацульников А. Ф. // ФТТ. 1990. Т. 32. В. 9. С. 2667—2676.
- [11] Аверкиев Н. С., Адамия З. А., Аладашвили Д. И., Аширов Т. К., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 3. С. 421—426.
- [12] Bhavara R. N., Nathan M. I. // Phys. Rev. 1967. V. 161. N 3. P. 695—698.
- [13] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 97—102.
- [14] Williams E. W. // J. Appl. Phys. 1967. V. 18. N 3. P. 253—262.

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

Получена 13.11.1990  
Принята к печати 15.11.1990