

Релаксационное и резонансное поглощение ультразвука ян-теллеровскими центрами в кристалле GaAs:Cu

Н. С. Аверкиев, К. А. Барышников, И. Б. Берсукер⁺, В. В. Гудков^{×*1)}, И. В. Жевстовских^{×°}, В. Ю. Маякин[×],
А. М. Монахов, М. Н. Сарычев[×], В. Е. Седов

Физико-технический институт им. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

⁺Institute for Theoretical Chemistry, The University of Texas at Austin, TX 78712 Austin, USA

[×] Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^{*}Российский государственный профессионально-педагогический университет, 620012 Екатеринбург, Россия

[°]Институт физики металлов УрО РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 4 июля 2012 г.

Экспериментально исследовано взаимодействие ультразвука с комплексами $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ в кристалле GaAs:Cu. Измерены температурные зависимости поглощения всех нормальных ультразвуковых мод, распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$, как в легированных медью, так и в номинально чистых кристаллах арсенида галлия. В кристалле GaAs:Cu обнаружен пик поглощения для поперечной волны, поляризованной вдоль оси $\langle 110 \rangle$, упругие смещения которой соответствуют симметрии тетрагональной моды эффекта Яна–Теллера. Характер температурной зависимости поглощения этой волны свидетельствует о том, что имеет место поглощение двух типов: релаксационное и резонансное. Построена температурная зависимость времени релаксации, свидетельствующая о том, что при температурах ниже 10 К основным механизмом релаксации является туннелирование через потенциальный барьер между минимумами адиабатического потенциала. На основе экспериментальных данных получена оценка величины туннельного расщепления, которая находится в хорошем согласии с теоретической.

Исследование примесных центров в кристаллах вызывает неослабевающий интерес, в том числе благодаря их применениям в электронике, оптоэлектронике и акустоэлектронике. Большинство таких центров подвержено эффекту Яна–Теллера (ЭЯТ) в основном или возбужденном состоянии. Ультразвуковые методы являются эффективным дополнением к традиционно используемым для исследования этого эффекта оптическим методам и ЭПР. В силу того что энергия возбуждаемых фононов существенно ниже энергии фотонов, с помощью ультразвука удается исследовать самые низкие энергетические состояния и в первую очередь основное. В последнее время в этой области достигнут определенный прогресс. В частности, был предложен метод построения температурной зависимости времени релаксации на основе данных о поглощении и скорости ультразвука [1]. Это позволяло определять линейные вибронные константы [2] и устанавливать температурные интервалы доминирующих механизмов релаксации, связанных с туннелированием через потенциальный барьер и термической активацией. Были выполнены ультразвуковые эксперименты на широкозонных примесных

кристаллах типа ZnSe и ZnTe, легированных различными $3d$ -элементами [3–5]. В этих системах для описания ЭЯТ можно было применить локальный подход, т.е. представить такую систему в виде независимых комплексов, содержащих примесь и ближайшее окружение. Дальнейшим расширением области применения ультразвуковых методов для исследования ЯТ-систем представляется исследование примесных полупроводников. С точки зрения фундаментальных исследований это совершенно иные системы, в которых необходимо учитывать коллективизированный характер носителей заряда. Вопрос о возможности применения локального подхода к описанию ЭЯТ-систем даже для слаболегированных кристаллов (см., например, [6, 7]) в настоящее время остается открытым. При этом экспериментальных работ, направленных на исследование локального вибронного взаимодействия в полупроводниках, крайне мало. Нами были выполнены экспериментальные и теоретические исследования кристалла GaAs:Cu, обладающего, как ZnSe и ZnTe, кристаллической структурой цинковой обманки (сфалерита), но имеющего меньшую ширину запрещенной зоны (≈ 1.5 эВ).

Полученные ранее данные по фотолюминесценции этого кристалла свидетельствуют о том, что тетра-

¹⁾ e-mail: gudkov@imp.uran.ru

эдрический комплекс $\text{Cu}_{\text{Ga}}4\text{As}$ оказывается подверженным тетрагональным искажениям вдоль осей типа $\langle 100 \rangle$ (см. [8] и ссылки в этой работе). Впоследствии было показано, что элементы группы I Периодической системы (Cu, Ag, Au) создают в арсениде галлия глубокие акцепторы, связывающие две дырки в основном состоянии [9]. Проведению эксперимента, результаты которого представлены в данной работе, предшествовало теоретическое рассмотрение возможного проявления ЭЯТ в поглощении ультразвука [10]. Было показано, что в кристалле GaAs:Cu возможно поглощение двух типов: релаксационного и резонансного. Отметим, что релаксационное поглощение наблюдалось в подавляющем большинстве выполненных ранее ультразвуковых экспериментов, восходящих к работам с $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{3+}$ [11]. Оно проявляется в виде максимума на температурной зависимости поглощения, возникающего при температуре, соответствующей условию $\omega\tau \approx 1$ (где ω – круговая частота ультразвуковой волны, τ – время релаксации, связанное с переориентацией локальных искажений). Насколько нам известно, резонансное поглощение, предсказанное ранее [12], было обнаружено только в системе GaAs:Mn [13], в которой резонансные переходы происходят между уровнями Mn, подверженными сильному влиянию случайных локальных полей [13].

В настоящей работе проводились измерения на всех нормальных модах, распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$, т.е. на двух поперечных, поляризованных вдоль осей типа $\langle 001 \rangle$ и $\langle -110 \rangle$ и продольной модах. Первая из поперечных мод являлась быстрой поперечной модой, скорость которой определяется упругим модулем $C_f = C_{44}$, а вторая – медленной, связанной с модулем $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$. Именно эта мода создает упругие смещения (тетрагональные), симметрия которых совпадает с локальной вибронной модой e -типа. Скорость продольной волны определяется модулем $C_\ell = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$. Выражение для него удобнее представить в виде линейной комбинации модулей, описывающих жесткость решетки по отношению к симметричным деформациям (полносимметричного, тетрагонального и тригонального – C_B , C_s и C_{44} соответственно): $C_\ell = C_B + C_{44} + C_s/3$. Согласно результатам работы [8] именно модуль C_s связан с проявлением ЭЯТ в GaAs:Cu . Таким образом, наибольший интерес представляет исследование медленной поперечной моды. Кроме того, поскольку этот модуль входит в выражение для C_ℓ , возможно наблюдение аномалий, обусловленных вибронным взаимодействием, и в продольной моде, хотя и меньшего масштаба.

В работе [10] были получены следующие выражения для коэффициентов релаксационного и резонансного поглощения медленной моды:

$$(\alpha_s)_{\text{rlx}} = k_{s0} \frac{4Nb_T^2}{C_{s0}k_B T} \left(\frac{3\sqrt{1-\kappa^2}}{8} + \frac{1-\kappa}{16} \right) \frac{\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2}, \quad (1)$$

$$(\alpha_s)_{\text{res}} = k_{s0} \frac{32Nb_T^2}{C_{s0}k_B T} \left(\frac{3\sqrt{1-\kappa^2}}{8} + \frac{1-\kappa}{16} \right) \times \frac{\omega\tau_2}{1+(\omega-\omega_0)^2\tau_2^2}, \quad (2)$$

где N – концентрация ян-теллеровских центров, k_{s0} – волновое число медленной поперечной моды, определенное при некотором значении температуры $T = T_0$, $C_{s0} = C_s(T_0)$, b_T – константа деформационного потенциала, k_B – постоянная Больцмана, ω_0 – круговая частота переходов между туннельными уровнями [15], τ_1 – время релаксации, связанное с переориентацией локальных искажений, τ_2 – время жизни на возбужденном подуровне, или время релаксации недиагональных компонент матрицы плотности (аналогичное времени спин-спиновой релаксации T_2 в ЭПР), κ – константа, учитывающая обменное взаимодействие (разумные значения $|\kappa|$ находятся в интервале $1/3-1$). Отметим, что выражение (2) получено при условии $\hbar\omega_0 \ll k_B T$. Оценки показали, что $\omega_0/2\pi$ лежит в пределах 0.5–7.5 ГГц. С учетом известных констант в предположении, что концентрация примесей мала и ян-теллеровские комплексы можно считать невзаимодействующими, получена следующая оценка отношения релаксационного поглощения в пике и резонансного поглощения при $T = 4.2$ К на частоте 150 МГц:

$$[\max \alpha_{\text{rlx}}]/\alpha_{\text{res}}(4.2 \text{ К}) > 5. \quad (3)$$

Ультразвуковые волны возбуждались и регистрировались преобразователями из ниобата лития на частоте ≈ 53 МГц. Для измерений использовалась установка, работающая по принципу перестраиваемого по частоте высокочастотного моста, подробно описанная в [16]. Эксперименты были выполнены на двух образцах: номинально чистом и легированном. Оба они вырезались из одного и того же слитка и имели размеры приблизительно $8 \times 6 \times 4$ мм³. Введение примеси осуществлялось путем диффузии меди с поверхности образца в течение 58 ч при температуре 1000 °С. По нашим оценкам концентрация примесей Cu составляла порядка 10^{17} см⁻³.

Результаты измерений, выполненных на поперечных волнах, представлены на рис. 1. Аномалия погло-

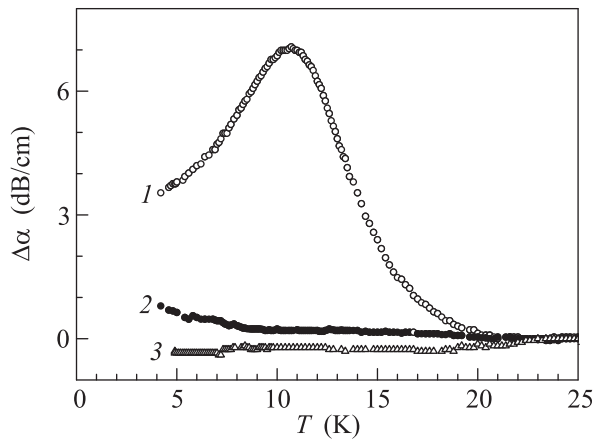


Рис. 1. Температурные зависимости изменения коэффициента поглощения поперечных ультразвуковых волн, распространяющихся в направлении $\langle 110 \rangle$. Кривые 1 и 3 представляют, соответственно, медленную и быструю моды в кристалле GaAs:Cu, 2 – медленную поперечную моду в номинально чистом GaAs. Для всех кривых $\Delta\alpha = \alpha(T) - \alpha(T_0)$; $T_0 = 25$ К

щения в виде пика при $T \approx 11$ К наблюдается лишь в примесном образце для медленной моды. Этот пик похож на наблюдаемый в кристаллах II–VI:3d [2–5]. В работе [3] показано, что он имеет релаксационную природу. Поэтому мы будем считать, что поглощение ультразвука в GaAs:Cu при низких температурах в основном является релаксационным. Поглощение продольной моды также имеет максимум при 11 К, но, как и следовало ожидать, этот пик существенно меньше. Для выделения вклада примесей в поглощение медленной моды α_i из поглощения допированного кристалла (кривая 1 на рис. 1) была вычтена аналогичная кривая, полученная на номинально чистом образце (кривая 2 на рис. 1). Результат такого вычитания представлен на рис. 2 (кривая 1). Видно, что экстраполяция полученной кривой на нулевую температуру не достигает уровня, при котором релаксационное поглощение можно считать нулевым (т.е. определенным при $T \approx 25$ К). Это означает, что в области низких температур имеется еще один механизм поглощения, не исчезающий при $T \rightarrow 0$. По аналогии с температурными зависимостями, полученными для GaAs:Mn [13], принимая во внимание результаты [10, 12], естественно предположить, что это поглощение является резонансным.

В данном случае резонансное поглощение связано с переходами между туннельными уровнями [15]. При постоянной частоте возбуждения ω оно должно проявляться в виде пика при $(\omega - \omega_0)\tau_2 \approx 1$, только если τ_2 сильно зависит от температуры. Поскольку

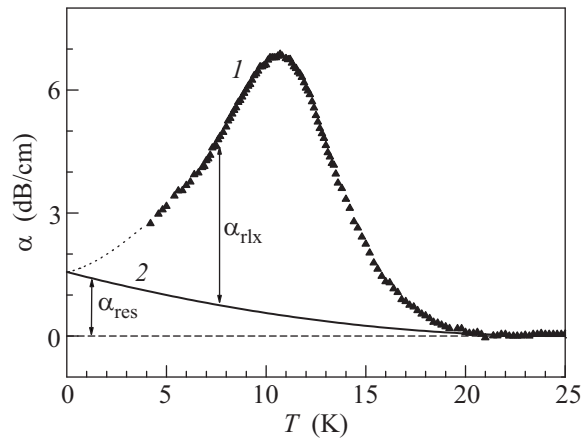


Рис. 2. Температурная зависимость примесного вклада α_i в поглощение медленной ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении $\langle 110 \rangle$, в кристалле GaAs:Cu (1) и модельная кривая резонансного поглощения (2), заданная как $\alpha_{\text{res}} = 0.0025(T - 25)^2$

трудно ожидать, что время жизни на возбужденном уровне сильно зависит от температуры при температурах ниже 4 К, учитывая, что в наших условиях $\omega \ll \omega_0$, можно допустить, что при таких температурах существенное влияние оказывает явная обратно пропорциональная зависимость от T в правой части (2). Однако при приближении к нулевой температуре формула (2) неприменима из-за нарушения условия $\hbar\omega_0 \ll k_B T$, при котором она была получена. Поэтому мы аппроксимировали температурную зависимость резонансного поглощения монотонной функцией, похожей на зависимость, экспериментально наблюдаемую для GaAs:Mn [13]. Для простоты была взята степенная зависимость с одним подгоночным параметром, спадающая до нуля при $T = 25$ К: $\alpha_{\text{res}} = 0.0025 \cdot (T - 25)^2$.

Релаксационное поглощение имеет максимум при $\omega\tau_1 \approx 1$ в силу того, что время релаксации, связанное с переориентацией тетрагональных искажений ян-теллеровского комплекса, сильно зависит от температуры. Эта сильная зависимость обусловлена сменой доминирующего механизма релаксации: при высоких температурах им является термическая активация, а при низких – туннелирование через потенциальный барьер между двумя эквивалентными конфигурациями [10, 12]. Для реконструкции температурной зависимости времени релаксации необходимо выделить вклад релаксационного поглощения в общее поглощение ультразвука. С этой целью из примесного вклада в поглощение (кривая 1 на рис. 2) вычиталось резонансное поглощение α_{res} (кривая 2 на рис. 2). Отметим, что разделение подобным образом релакса-

ционного и резонансного поглощений полностью соответствует оценке, сделанной на основе выражения (3). После этого стало возможным применение методики, изложенной в [1], для реконструкции температурной зависимости времени релаксации с использованием формулы

$$\tau_1 = \frac{1}{\omega} \left\{ \frac{\alpha_{\text{rlx}}(T_1)T_1}{\alpha_{\text{rlx}}(T)T} \pm \sqrt{\left[\frac{\alpha_{\text{rlx}}(T_1)T_1}{\alpha_{\text{rlx}}(T)T} \right]^2 - 1} \right\}, \quad (4)$$

где T_1 – температура, при которой выполняется условие $\omega\tau_1 = 1$. Знак перед корнем выбирается из физических соображений: время релаксации должно увеличиваться с понижением температуры. На практике это означает, что при $T < T_1$ берется знак плюс, а при $T \geq T_1$ – знак минус.

Температурная зависимость времени релаксации, реконструированная по формуле (4), показана на рис. 3. Видно, что при температурах ниже 10 К вре-

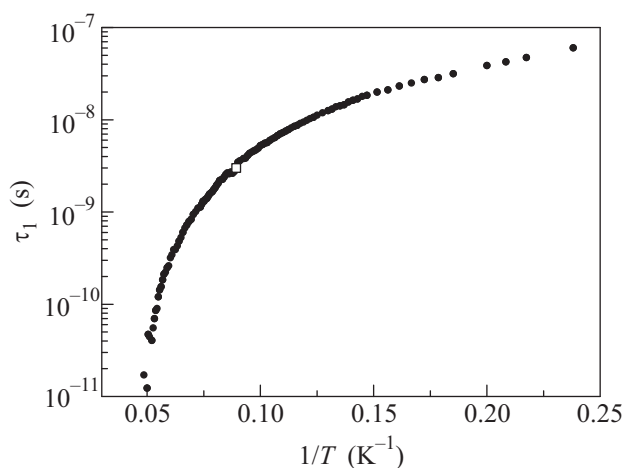


Рис. 3. Температурная зависимость времени релаксации τ_1 в кристалле GaAs:Cu. Светлый квадрат соответствует условию $\omega\tau_1 = 1$

мя релаксации достаточно велико и слабо меняется с температурой. Это естественно связать с локализацией ян-теллеровских комплексов в минимумах адиабатического потенциала, рассчитанных в работе [10]. При более высоких температурах кривая имеет тенденцию к асимптотическому стремлению к прямой. В приведенных координатах это соответствует экспоненциальной зависимости, описывающей термическую активацию. Таким образом, в общих чертах картина аналогична той, что имеет место в широкозонных кристаллах [2–5].

Если разделить уравнение (1) на уравнение (2) и учесть, что $\omega \ll \omega_0$, то можно записать следующее выражение для ω_0 , соответствующее $T = T_1$:

$$\omega_0 = 4 \sqrt{\frac{\alpha_{\text{rlx}}(T_1)}{\alpha_{\text{res}}(T_1)} \frac{\omega}{\tau_2}}. \quad (5)$$

Для оценки ω_0 положим $\tau_2 = 10^{-8}$ с [10]. Тогда туннельное расщепление в единицах частоты $\omega_0/2\pi \approx 0.4$ ГГц, что близко к приведенной выше теоретической оценке.

Таким образом, теоретические расчеты находятся в согласии с результатами, полученными в ходе экспериментов, в которых впервые обнаружено проявление ЭЯТ в поглощении ультразвука в кристаллах GaAs:Cu. Показано что локальная модель ЭЯТ, использованная ранее для диэлектриков, вполне применима и для исследованного полупроводника. Установлено, что в данном кристалле наблюдается как релаксационное, так и резонансное поглощение. Получена оценка величины туннельного расщепления. С помощью ультразвукового эксперимента подтвержден ранее сделанный на основе оптических экспериментов вывод о том, что активной вибронной модой является мода e-типа.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и образования (ГК # 14.740.11.0892 и договор # 11.G34.31.0001 с СПбГПУ и ведущим ученым Г.Г. Павловым), грантов РФФИ (# 12-02-00467-а) и Президента РФ (# НШ-5442.2012.2), а также научной программы РАН (# 12-Т-02-1016).

1. V. Gudkov, in *The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry* (ed. by H. Koppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen), Springer, Berlin, Heidelberg, 2009, p. 743.
2. V. V. Gudkov and I. B. Bersuker, in *Vibronic Interactions and the Jahn-Teller Effect: Theory and Applications* (ed. by M. Atanasov, C. Daul, and P. L. W. Tregenna-Piggott), Springer, Heidelberg–London–N.Y., 2012, p. 143.
3. V. V. Gudkov, A. T. Lonchakov, V. I. Sokolov, and I. V. Zhevstovskikh, *Phys. Rev. B* **73**, 035213 (2006).
4. V. V. Gudkov, A. T. Lonchakov, V. I. Sokolov, and I. V. Zhevstovskikh, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 630 (2008).
5. V. V. Gudkov, I. B. Bersuker, I. V. Zhevstovskikh et al., *J. Phys: Condens. Matter.* **23**, 115401 (2011).
6. H. Tokumoto and T. Ishiguro, *J. Phys. Soc. Japan* **46**, 84 (1979).
7. J. Zhao-Yong, M. Shu-Hong, K. Xiao-Yu, and Zh. Xian-Zhou, *J. of Alloys and Compounds* **475**, 70 (2009).

8. Н. С. Аверкиев, Т. К. Аширов А. А. Гуткин и др., ФТТ **28**, 2859 (1986).
9. Н. С. Аверкиев, А. А. Гуткин, Е. Б. Осипов и др., ФТТ **32**, 2667 (1990).
10. К. А. Барышников, Н. С. Аверкиев, А. М. Монахов, В. В. Гудков, ФТТ **54**, 442 (2012).
11. E. M. Georgy, M. D. Sturge, D. B. Fraser et al., Phys. Rev. Lett. **15**, 20 (1965).
12. И. Б. Берсукер, ЖЭТФ **33**, 1577 (1963).
13. K. Lassmann and Hр. Schad, Solid State Commun. **18**, 449 (1976).
14. N. S. Averkiev, A. A. Gutkin, O. G. Krasikova et al., Solid State Commun. **68**, 1025 (1988).
15. I. B. Bersuker, in *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge, Cambridge University Press, 2006, p. 179.
16. V. V. Gudkov and J. D. Gavenda, in *Magnetoacoustic Polarization Phenomena in Solids*, Springer-Verlag: N.Y.–Berlin–Heidelberg, 2000, p. 25.