

ОПТИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВАКАНСИЯ ГАЛЛИЯ–КРЕМНИЙ В n -GaAs: СРАВНЕНИЕ С КОМПЛЕКСАМИ ВАКАНСИЯ ГАЛЛИЯ–ОЛОВО

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 23 ноября 1995 г. Принята к печати 27 ноября 1995 г.)

Исследована фотолюминесценция комплексов $V_{Ga}Si_{Ga}$ в n -GaAs при низких температурах. Измерены спектры возбуждения, поляризация люминесценции при возбуждении поляризованным светом из примесной полосы поглощения и влияние одноосного давления на люминесценцию, возбуждаемую светом из собственной полосы поглощения GaAs. Обнаружены двухступенчатое выстраивание дисторсий комплексов при давлении вдоль оси [111] или [110] и связанные с ними изменения в скорости сдвига полосы люминесценции с давлением. Строение и свойства комплексов этого типа качественно объясняются в модели, предполагающей, что в излучающем состоянии влияние донора на вакансионные орбитали мало по сравнению с взаимодействием локализованной на этих орбиталях дырки с неполносимметричными F_2 -колебаниями квазимолекулы $V_{Ga}4As$. Анализ данных показывает, что различие в пьезоспектроскопических свойствах $V_{Ga}Si_{Ga}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ обусловлено некоторым увеличением расщепления донором вакансионных t_2 -состояний в $V_{Ga}Si_{Ga}$ по сравнению с $V_{Ga}Sn_{Ga}$. Различия в пьезоспектроскопическом поведении этих комплексов, с одной стороны, и комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ — с другой, определяются в основном разницей в положении доноров, а не их химической природой непосредственно.

1. Введение

Комплексы, содержащие вакансии и доноры, являются весьма распространенными дефектами в полупроводниках [1–7]. Один из простейших дефектов такого типа — пара из вакансии галлия (V_{Ga}) и мелкого донора, расположенных в ближайших узлах решетки, — часто образуется в арсениде галлия n -типа проводимости при выращивании и легировании кристаллов или в результате термообработки [3–6].

Именно эти комплексы вызывают широкую полосу фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом при низких температурах вблизи энергии фотонов $\hbar\omega_{em} = 1.2$ эВ в n -GaAs. Спектры этой ФЛ практически не зависят от химической природы мелкого донора [3]. Подобными друг

другу оказываются и некоторые другие свойства комплексов, содержащих различные доноры. Так, недавно было установлено [8-10], что излучающее состояние комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ искажено в силу эффекта Яна-Теллера. Дисторсии, связанные с этим эффектом, имеют несколько эквивалентных конфигураций для каждого отдельного центра. Одноосное давление вдоль направлений [111] или [110] при низких температурах приводит к выстраиванию этих дисторсий в определенных группах центров [8-10]. Однако определяемые выстраиванием дисторсий зависимости поляризации излучения комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ от величины одноосного давления оказались качественно различными [8-10]. Это различие было объяснено изменением типа равновесной дисторсии, происходящим в группе комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ с определенной ориентацией относительно оси давления [10,11]. Отсутствие этого эффекта в комплексах $V_{Ga}Te_{As}$ может быть вызвано как непосредственно разницей в химической природе входящих в комплексы доноров, так и обусловленной ею разницей в пространственном строении дефектов (в указанных выше комплексах Te_{As} находится в первой координационной сфере V_{Ga} , а Sn_{Ga} — во второй). С другой стороны, само существование нескольких эквивалентных конфигураций ян-теллеровских искажений комплексов рассматриваемого вида в равновесии не представляется очевидным и может зависеть от типа донора.

Поэтому выяснение характера и степени влияния химической природы мелкого донора на строение и свойства содержащих его комплексов представляет несомненный интерес. В связи с этим в настоящей работе были проведены экспериментальные исследования и анализ пьезоспектроскопического поведения полосы ФЛ, связанной с комплексами $V_{Ga}Si_{Ga}$ в n -GaAs:Si. Цель исследований состояла в выявлении ян-теллеровских искажений в комплексе и изучении характера их выстраивания. Результаты были сопоставлены с данными для комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Te_{As}$.

2. Результаты экспериментов

Методики измерений ФЛ в случаях возбуждения светом из собственной и примесной полос поглощения, а также при одноосных давлениях были аналогичны использовавшимся в работах [8-12]. Образцы для исследования были вырезаны из кристалла n -GaAs:Si с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, полученного методом направленной кристаллизации. В спектрах низкотемпературной ФЛ этого кристалла при возбуждении светом из области собственного поглощения GaAs присутствовала широкая полоса, связанная, согласно [3], с захватом электрона дыркой, локализованной на комплексе $V_{Ga}Si_{Ga}$. Форма и положение этой полосы и полос ФЛ, вызванных комплексами $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Te_{As}$ в n -GaAs с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, были подобны (рис. 1,а). Аналогичное сходство наблюдалось нами и для спектров возбуждения этой ФЛ, которые при температурах $2 \div 77 \text{ К}$ простирались в область примесного поглощения вплоть до энергии фотонов $\hbar\epsilon_{\text{exc}} \simeq 1.37 \text{ эВ}$ (рис. 1,б).

В случае возбуждения поляризованным светом из примесной области поглощения излучение комплекса, распространяющееся в напра-

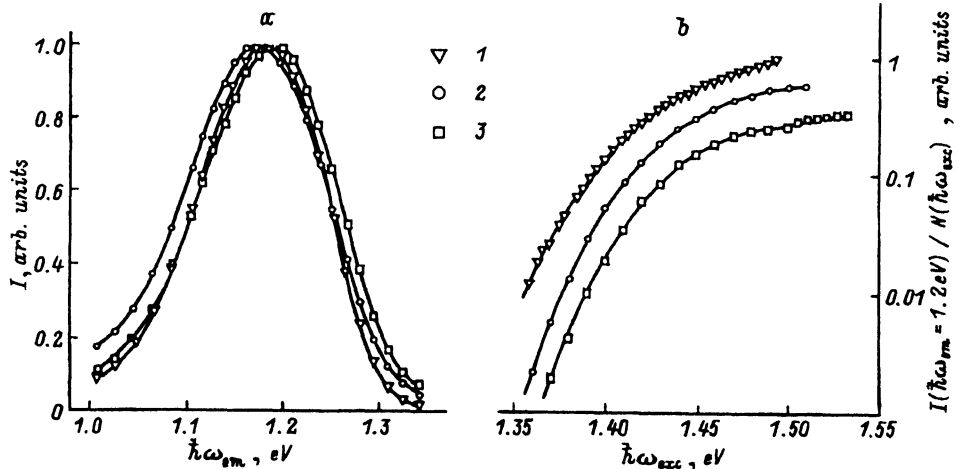


Рис. 1. Спектры ФЛ комплексов V_{Ga} -донор в n -GaAs (а) и спектры возбуждения ФЛ (I) при $\hbar\omega_{em} = 1.2$ эВ, отнесенной к числу фотонов возбуждения $N(\hbar\omega_{exc})$ (б). $T = 2$ К. Концентрация электронов в образцах $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$. 1 — $V_{Ga}Si_{Ga}$, 2 — $V_{Ga}Sn_{Ga}$, 3 — $V_{Ga}Te_{As}$.

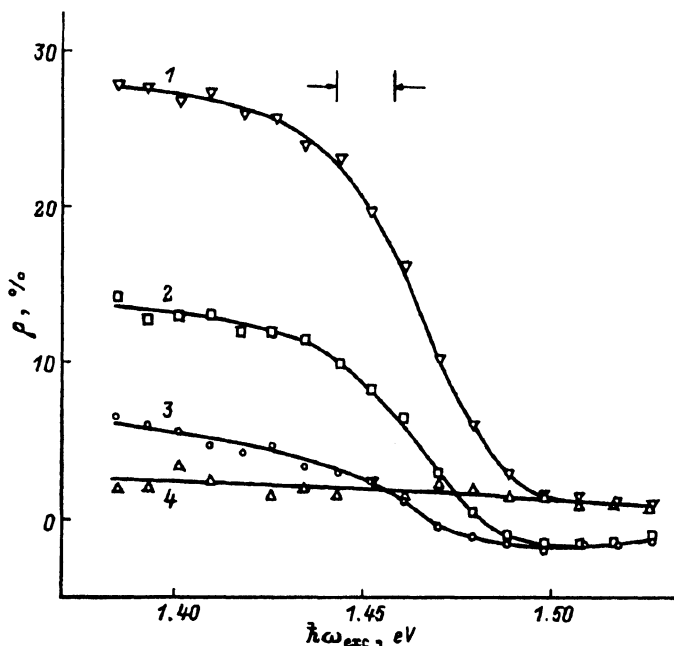


Рис. 2. Степень поляризации ФЛ комплекса $V_{Ga}Si_{Ga}$ в ортогональной схеме эксперимента в зависимости от энергии фотонов возбуждающего света с электрическим вектором, параллельным (2, 4) и перпендикулярным (1, 3) направлению наблюдения ФЛ. $T = 77$ К. $\hbar\omega_{em} = 1.2$ эВ. Ориентация кристалла (первой указывается освещаемая грань, второй — грань, со стороны которой наблюдается ФЛ): 1, 4 — (110)-(001); 2, 3 — (110)- $(\bar{1}\bar{1}0)$.

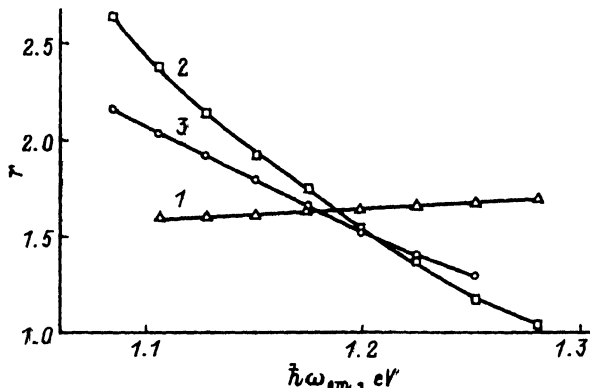


Рис. 3. Изменение поляризационного отношения по спектру ФЛ в полосе 1.2 эВ для комплекса $V_{Ga}Si_{Ga}$ при одноосном давлении. $T = 2$ К. 1 — $P \parallel [001]$; 2 — $P \parallel [111]$; 3 — $P \parallel [110]$, направление наблюдения $[001]$. P , кбар: 1 — 8; 2, 3 — 10.

влении, перпендикулярном направлению возбуждающего света (ортогональная схема измерений), становилось поляризованным, как и излучение комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Te_{As}$ [12]. На рис. 2 приведены зависимости степени линейной поляризации (ρ) от энергии фотонов возбуждающего ФЛ света для двух ориентаций кристалла и двух характерных ориентаций электрического вектора возбуждающего света относительно направления наблюдения ФЛ [12]. При температурах 4 и 77 К эти зависимости качественно не различались, и их анализ позволяет заключить, что симметрия дефектов, вызывающих ФЛ, в излучающем и поглощающем состояниях не выше моноклинной, как это уже было установлено ранее для комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ [9] и $V_{Ga}Te_{As}$ [12].

Одноосное давление (P) вдоль направлений $[001]$, $[111]$ или $[110]$ приводило к возникновению линейной поляризации ФЛ, наблюдаемой в направлении, перпендикулярном оси давления, и в случае межзонного возбуждения. При $P \parallel [111]$ и $P \parallel [110]$ поляризационное отношение излучения r , равное отношению интенсивностей ФЛ с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным оси давления (I_{\parallel}/I_{\perp}), сильно зависело от энергии фотонов в исследуемой полосе (рис. 3). Это свидетельствует о снятии под влиянием давления ориентационного вырождения центров низкой симметрии в кубическом кристалле. При $P \parallel [001]$ r почти не зависело от $\hbar\omega_{em}$ (рис. 3). Аналогичный характер этих зависимостей наблюдался и для полосы ФЛ комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ [9].

Для качественного исследования возможного выстраивания дисторсий дефектов и изменения их электронных волновых функций под влиянием одноосного давления удобно использовать зависимости от давления величины интегрального поляризационного отношения полосы ФЛ (r^*)

$$r^* = \frac{\int I_{\parallel}(\hbar\omega_{em})d\hbar\omega_{em}}{\int I_{\perp}(\hbar\omega_{em})d\hbar\omega_{em}}, \quad (1)$$

где интегрирование ведется по исследуемой полосе ФЛ. Эти зависимости для трех направлений одноосного давления при температуре 2 К

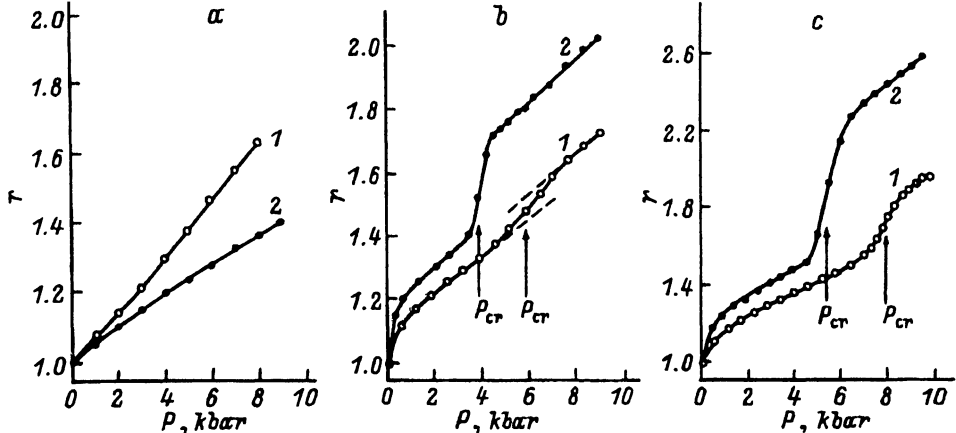


Рис. 4. Зависимость интегрального поляризационного отношения ФЛ в полосе 1.2 эВ от одноосного давления для комплексов $V_{Ga}Si_{Ga}$ (1) и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ (2). $T = 2$ К. а — $P \parallel [001]$; б — $P \parallel [111]$; с — $P \parallel [110]$, направление наблюдения $[001]$.

представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, характер зависимостей $r^*(P)$ для комплексов $V_{Ga}Si_{Ga}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ подобен: с ростом P при $P \parallel [001]$ r^* плавно увеличивается, тогда как при $P \parallel [111]$ и $P \parallel [110]$ на кривых $r^*(P)$ обнаруживаются две ступеньки ускоренного возрастания r^* с P . При температуре 77 К зависимости $r^*(P)$ при $P \parallel [001]$ не меняются в пределах точности эксперимента, тогда как при $P \parallel [111]$ и $P \parallel [110]$ ступенчатое изменение r^* исчезает, а величина $r^*(P)$ понижается по сравнению с $r^*(P)$ при 2 К. Аналогичные изменения $r^*(P)$ с температурой наблюдались и для комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ [9]. В соответствии с анализом, проведенным в [9,10], плавное изменение r^* с ростом P может быть следствием изменения электронных волновых функций; ступенчатое изменение $r^*(P)$ при $P \parallel [111]$ и $P \parallel [110]$ указывает на существование в излучающем состоянии комплекса $V_{Ga}Si_{Ga}$, так же как комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ [9–11] и $V_{Ga}TeAs$ [8], дисторсий, которые в каждом центре могут иметь несколько направлений и могут быть выстроены давлением. При этом данные, представленные на рис. 4, показывают, что процесс выстраивания дисторсий в комплексах $V_{Ga}Si_{Ga}$ в области давлений до 10 кбар при $P \parallel [111]$ и $P \parallel [110]$, как и в комплексах $V_{Ga}Si_{Ga}$ [9–11], происходит в две стадии, на что указывает существование двух ступенек в зависимости $r^*(P)$ (рис. 4). Первая ступенька начинается при $P = 0$, а вторая — при некотором значении давления P_{cr} , которое зависит от типа донора и направления давления. Дальнейшие исследования поведения низкотемпературной ФЛ комплексов $V_{Ga}Si_{Ga}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ при одноосных давлениях, проведенные в настоящей работе, обнаружили, что для обоих комплексов при $P \geq P_{cr}$ наблюдаются изменения в скорости смещения максимума полосы ФЛ $\hbar\omega_{em}^{max}$ с давлением (рис. 5). При этом в области значений P , превышающих P_{cr} , скорость смещения максимума уменьшается.

Как показано нами ранее [8,11], для комплексов $V_{Ga}TeAs$ вторая ступень выстраивания отсутствует. Таким образом, все исследованные оптические и пьезоспектроскопические явления для комплексов $V_{Ga}Si_{Ga}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ подобны, в то время как в пьезоспектроскопиче-

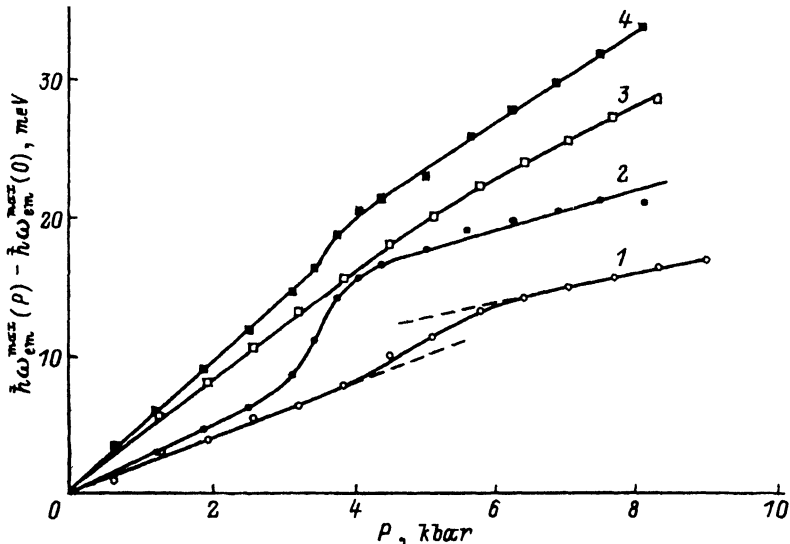


Рис. 5. Относительное смещение максимума ФЛ при давлении вдоль оси [111] для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ (1, 3) и $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ (2, 4). $T = 2\text{ K}$. 1, 2 — ФЛ, поляризованная параллельно оси давления; 3, 4 — ФЛ, поляризованная перпендикулярно оси давления.

ском поведении этих комплексов и комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ существуют качественные отличия.

Для более детального анализа приведенных пьезоспектроскопических характеристик и их связи с пространственным и электронным строением дефектов далее будет рассмотрена простая феноменологическая модель комплексов вакансия-донор.

3. Модель излучающего состояния комплекса вакансия-галлия-донор

Ранее [8-10,12] для описания пьезоспектроскопических эффектов в комплексах V_{Ga} -донор нами использовалась модель феноменологического гамильтониана, в которой любое понижение симметрии дефекта по сравнению с T_d -симметрией кристалла описывалось одноосной деформацией. При этом направление связанной с эффектом Яна-Теллера переориентирующейся деформации выбиралось таким образом, чтобы объяснить результаты экспериментов, а направление фиксированной деформации соответствовало исходному взаимному расположению V_{Ga} и донора. В настоящей работе эффект Яна-Теллера будет учитываться нами непосредственно путем рассмотрения взаимодействия связанных на дефекте носителей с локальными колебаниями.

Исследуемая нами полоса ФЛ комплексов вызвана рекомбинацией электрона из зоны проводимости с дыркой, захваченной на вакансиеподобную орбиталь дефекта. Как и ранее, на основании соображений, рассмотренных в [9], мы будем предполагать, что в излучающем состоянии на этих орбиталях находится одна дырка, состояние которой исходно имеет t_2 -симметрию. Влияние донора будет учитываться

путем введения феноменологических параметров, описывающих энергетическое расщепление этого состояния из-за понижения симметрии вследствие образования комплекса.

Расчеты методом феноменологического гамильтониана показывают, что наилучшее согласие с экспериментом для комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Te_{As}$ достигается в случае, если расщепления t_2 -состояния из-за ян-теллеровской дисторсии превышают расщепления, обусловленные влиянием донора [8,9]. Поэтому в рассматриваемой модели мы будем полагать, что взаимодействие дырки с неполносимметричными колебаниями системы, включающей V_{Ga} и четыре ближайших к ней атома, является основным взаимодействием, модифицирующим t_2 -состояние дефекта. При этом качественное соответствие модели экспериментальным данным может быть достигнуто, если считать, что такими неполносимметричными колебаниями являются исходные колебания типа F_2 . Для получения простых аналитических выражений мы будем полагать также, что энергия ян-теллеровской стабилизации меньше, чем расщепление состояний V_{Ga} в тетраэдрическом кристаллическом поле. С этой же целью влияние донора и одноосного давления будет рассматриваться в 1-м порядке теории возмущений.

В соответствии с изложенным в базисе функций типа Z, Y, X гамильтониан, описывающий эффект Яна-Теллера и возмущение, вносимое донором в комплексе, показанном на рис. 6, может быть представлен в виде

$$H = d' \begin{pmatrix} 0 & Q_4 & Q_5 \\ Q_4 & 0 & Q_6 \\ Q_5 & Q_6 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \beta^* & (\alpha - \beta/2) & (\alpha - \beta/2) \\ (\alpha - \beta/2) & -\beta^*/2 & (\alpha + \beta) \\ (\alpha - \beta/2) & (\alpha + \beta) & -\beta^*/2 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Здесь d' — константа связи между дыркой и F_2 -колебаниями; Q_4, Q_5, Q_6 — нормальные координаты, связанные с этими колебаниями и преобразующиеся соответственно как X, Y, Z ; α, β и β^* — параметры,

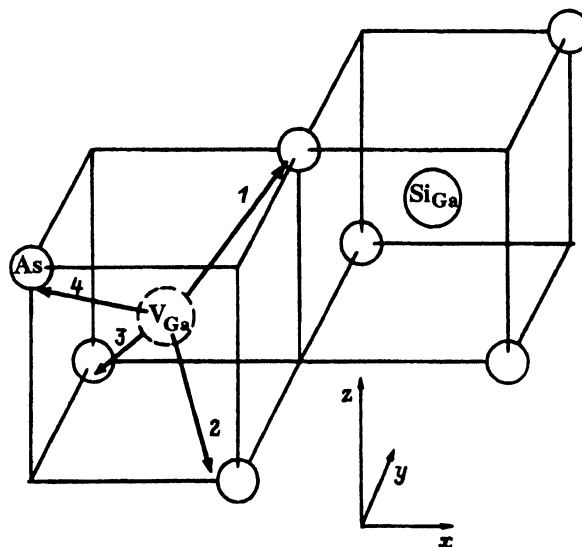


Рис. 6. Пространственная модель комплекса $V_{Ga}Si_{Ga}$ в GaAs. Направления сдвига вакансии соответствуют следующим минимумам энергии: 1 — W_1 , 2 — W_2 , 3 — W_3 , 4 — W_4 .

описывающие влияние донора. При этом, если в отсутствие смещений атомов, окружающих V_{Ga} , ($Q_4 = Q_5 = Q_6 = 0$) комплекс имеет тригональную симметрию (донор и V_{Ga} находятся на одной оси типа $\langle 111 \rangle$), то $\beta = \beta^* = 0$, если моноклинную симметрию (донор и V_{Ga} находятся в одной плоскости типа $\{111\}$), то $\beta, \beta^* \neq 0$.

Поскольку неполносимметричные F_2 -колебания относятся к колебаниям тетраэдрической молекулы, состоящей из V_{Ga} и четырех окружающих ее атомов, естественно, что рассматриваемая модель лучше соответствует комплексу, в котором донор находится во второй координационной сфере V_{Ga} (т. е. комплексам $V_{Ga}Si_{Ga}$, $V_{Ga}Sn_{Ga}$). Кроме того, для подобных комплексов, по-видимому, лучше выполняется условие малости α и β по сравнению с ян-теллеровским расщеплением.

Для определения типа и энергии возможных равновесных конфигураций, как обычно, необходимо найти минимумы адиабатического потенциала системы, состоящей из локализованной дырки и колеблющихся атомов. Этот потенциал представляет собой сумму собственного значения гамильтониана (2) и упругой энергии колебаний. В гармоническом приближении последняя имеет вид

$$U = \frac{k}{2} (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2),$$

где k — коэффициент упругости для F_2 -колебаний. Нижний лист адиабатического потенциала комплекса в пространстве координат Q_4, Q_5, Q_6 в рассматриваемой модели, как и в случае изолированной вакансии, имеет 4 минимума. Однако энергии этих минимумов W_1, W_2, W_3 и W_4 не равны друг другу. Если за нулевой уровень энергии принять энергию исходного t_2 -состояния, то

$$W_1 = -\frac{2d'^2}{3k} + 2\alpha; \quad W_2 = W_3 = -\frac{2d'^2}{3k} - \frac{2}{3}(\alpha + \beta); \quad W_4 = -\frac{2d'^2}{3k} - \frac{2}{3}(\alpha - 2\beta). \quad (3)$$

Обобщенные координаты $Q_{i0}^{(1)}, Q_{i0}^{(2)}, Q_{i0}^{(3)}, Q_{i0}^{(4)}$ ($i = 4, 5, 6$), отвечающие этим минимумам, имеют следующие величины:

$$\begin{aligned} Q_{40}^{(1)} &= Q_{50}^{(1)} = Q_{60}^{(1)} = -\frac{2d'}{3k}; \\ Q_{40}^{(2)} &= -\frac{2d'}{3k} + \frac{4\alpha + \beta}{6d'}, \quad Q_{50}^{(2)} = \frac{2d'}{3k} + \frac{\alpha - 2\beta}{3d'}, \quad Q_{60}^{(2)} = \frac{2d'}{3k} + \frac{2\alpha + 5\beta}{6d'}; \\ Q_{40}^{(3)} &= Q_{50}^{(2)}, \quad Q_{50}^{(3)} = Q_{40}^{(2)}, \quad Q_{60}^{(3)} = Q_{60}^{(2)}; \\ Q_{40}^{(4)} &= Q_{50}^{(4)} = \frac{2d'}{3k} + \frac{2\alpha - \beta}{6d'}, \quad Q_{60}^{(4)} = -\frac{2d'}{3k} + \frac{2\alpha - \beta}{3d'}. \end{aligned} \quad (4)$$

Отметим, что выражения (3) и (4) не зависят от β^* только в 1-м порядке теории возмущений.

Для того чтобы в равновесии существовали по крайней мере две эквивалентные конфигурации каждого комплекса, согласно (3) необходимо, чтобы энергии W_2 и W_3 были наименьшими. Это означает, что должны выполняться условия

$$\beta \geq 0, \quad \alpha > -\frac{\beta}{4}. \quad (5)$$

При этом наибольшую энергию имеет конфигурация 1, если $2\alpha - \beta > 0$, или конфигурация 4, если $2\alpha - \beta < 0$. В случае невыполнения условий (5) ян-теллеровская дисторсия комплекса существует, но при низких температурах в равновесии реализуется только одна конфигурация и переориентация невозможна.

В соответствии с (4) в конфигурации 1 комплекс на рис. 6 имеет моноклинную симметрию и ян-теллеровская дисторсия может быть представлена как «сдвиг» вакансии в направлении $[111]$ или $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. В конфигурации 4 симметрия комплекса тоже моноклиная и направление сдвига вакансии близко к оси $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ или $[111]$. В конфигурации 2 эффект Яна-Теллера вызывает сдвиг вакансии в направлении, близком к оси $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ или $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, а в конфигурации 3 — в направлении, близком к оси $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ или $[1\bar{1}\bar{1}]$. При этом векторы сдвигов в конфигурациях 2 и 3 расположены симметрично относительно плоскости типа $\{111\}$, содержащей V_{Ga} в исходном состоянии и довор, а сам комплекс имеет триклинную симметрию.

В 1-м порядке теории возмущений одноосное давление действует на излучающее состояние рассматриваемого комплекса так же, как на состояние тригонального центра.

При $P \parallel [111]$ конфигурация, в которой сдвиг вакансии близок к направлению давления (на рис. 6 это — конфигурация 1), изменяют свою энергию на

$$\Delta W = \frac{dP}{\sqrt{3}C_{44}}, \quad (6)$$

где d — константа деформационного потенциала дефекта (V_{Ga}), а C_{44} — упругая постоянная GaAs. Для трех других конфигураций

$$\Delta W = -\frac{dP}{3\sqrt{3}C_{44}}. \quad (7)$$

В рассматриваемом случае в кристалле существуют 4 группы комплексов с различной ориентацией относительно оси давления. Зависимости энергий различных конфигураций для этих групп при $d < 0$ показаны на рис. 7. В соответствии с рисунком при увеличении P вблизи нулевого давления в тех группах, где сдвиг V_{Ca} в конфигурации 2 или 3 (рис. 7, *b* или 7, *c*) близок по направлению к оси давления, энергии этих конфигураций расщепляются и возможно выстраивание ян-теллеровских дисторсий вдоль направления, близкого к направлению давления. В двух других группах комплексов такого выстраивания нет, так как энергии этих конфигураций остаются равными друг другу и наименьшими.

Поляризационное отношение излучения во всей полосе ФЛ при полном выстраивании дисторсий в группах центров, показанных на рис. 7, *b* и 7, *c*, и наблюдении ФЛ перпендикулярно оси давления будет равно

$$r_1^{*[111]} = \frac{20 - (k/d'^2)(2\alpha + 5\beta)}{8 + (k/2d'^2)(2\alpha + 5\beta)}. \quad (8)$$

При дальнейшем увеличении P возможно возникновение ситуации, когда в группе комплексов, для которых направление P близко к оси

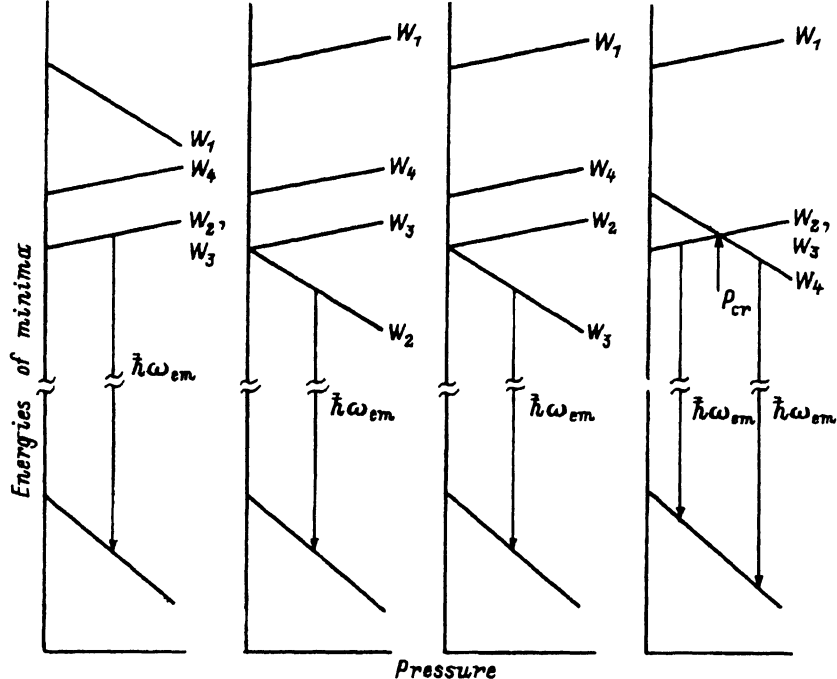


Рис. 7. Изменение энергий различных конфигураций комплекса $V_{Ga}Si_{Ga}$ при давлении вдоль оси $[111]$. Направление исходной оси $V_{Ga}Si_{Ga}$: a — $[110]$, $[101]$, $[011]$; b — $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{0}1]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$; c — $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$, $[0\bar{1}1]$; d — $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}\bar{0}\bar{1}]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$.

дисторсии в конфигурации 4 (рис. 7, d), энергия этой конфигурации станет наименьшей. Этот эффект происходит при достижении некоторой величины давления

$$P_{cr}^{[111]} = \frac{3\sqrt{3}\beta C_{44}}{2|d|} \quad (9)$$

и приводит к изменению в излучающем состоянии симметрии комплексов этой группы и выстраиванию в них дисторсий. Если такое выстраивание полное, то интегральное поляризационное отношение излучения (при полном выстраивании и в первых двух группах дефектов) становится равным

$$r_2^{*[111]} = \frac{28 - (k/d'^2)(4\alpha + \beta)}{4 + (k/2d'^2)(4\alpha + \beta)}. \quad (10)$$

Таким образом, указанный эффект дает вторую ступень увеличения поляризации излучения в зависимости $r^*(P)$ при $P = P_{cr}^{[111]}$.

Выражения (9) и (10) справедливы в случае, когда конфигурация 1 имеет наибольшую энергию. Если же наибольшей энергией обладает конфигурация 4, то выражение для P_{cr} отличается от (9) заменой β на $(4\alpha + \beta)/3$. При этом

$$r_2^{*[111]} = \frac{28 + (2k/d'^2)(\alpha - 2\beta)}{4 - (k/d'^2)(\alpha - 2\beta)}.$$

Отметим также, что выражение для $\beta = 0$ дает значение поляризованного отношения при выстраивании дисторсий в исходно тригональном комплексе типа $V_{Ga}Te_{As}$, которое происходит уже на первой стадии выстраивания в результате увеличения P в области вблизи нулевого значения. Однако в подобных комплексах возможно существование второй ступени выстраивания (так же, как и в комплексах $V_{Ga}Sn_{Ga}$, $V_{Ga}Si_{Ga}$ — третьей ступени), связанной с пересечением уровнем энергии конфигурации 1 уровней конфигураций 2 и 3 в группе комплексов, представленной на рис. 7, а.

В случае приложения давления вдоль оси $[110]$ пьезоспектроскопическое поведение ФЛ качественно подобно поведению при $P \parallel [111]$. Количественные различия состоят в том, что значения $r_1^{*[110]}$ и $r_2^{*[110]}$ отличаются от величин (8) и (10) и зависят от направления наблюдения, а величина $P_{cr}^{[110]}$ превышает $P_{cr}^{[111]}$. В простейшем сферическом приближении

$$P_{cr}^{[110]} = \frac{4}{3} P_{cr}^{[111]}. \quad (11)$$

При $P \parallel [001]$ в 1-м порядке теории возмущений давление не приводит ни к выстраиванию в какой-либо из групп комплексов, ни к снятию ориентационного вырождения между этими группами. Однако, если влияние донора уже не описывается в 1-м порядке теории возмущений, эти эффекты существуют.

4. Обсуждение

Рассмотренная выше простая модель качественно объясняет большинство экспериментальных результатов для комплексов $V_{Ga}Si_{Ga}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$. Действительно, существование ступенчатого увеличения поляризации ФЛ этих комплексов при $P \parallel [111]$ и $P \parallel [110]$ вблизи $P = 0$ и отсутствие такового при $P \parallel [001]$ свидетельствуют о существовании в каждом комплексе, по крайней мере в излучающем состоянии, нескольких эквивалентных конфигураций с минимальной энергией, между которыми возможны переходы в условиях эксперимента. Таким образом, как для $V_{Ga}Si_{Ga}$, так и для $V_{Ga}Sn_{Ga}$ выполняются неравенства (5). Согласно модели различие конфигураций определяется различием в направлении сдвига V_{Ga} , обусловленного взаимодействием с неполносимметричными фононами. Под влиянием давления эти сдвиги могут выстраиваться, что и вызывает ступенчатый рост поляризации ФЛ. Отсутствие выстраивания при $P \parallel [001]$ свидетельствует о том, что сдвиги V_{Ga} в комплексах $V_{Ga}Si_{Ga}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ по направлению близки к направлению одной из осей типа $\langle 111 \rangle$, а влияние донора на состояния вакансии относительно мало.

Вторая ступень выстраивания в комплексах $V_{Ga}Si_{Ga}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ при увеличении давления вдоль оси $[111]$ или $[110]$ (рис. 4) связана с пересечением энергий различных конфигураций. При этом экспериментально наблюдаемые различия в величине $P_{cr}^{[111]}$ (и $P_{cr}^{[110]}$) для $V_{Ga}Si_{Ga}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ (рис. 4) означают, что влияние донора в первом из указанных комплексов больше, чем во втором (параметр β выше).

Пересечение энергий различных конфигураций при увеличении давления приводит также к изменению скорости сдвига максимума полосы ФЛ в коротковолновую область спектра. Действительно, энергия оптических переходов представляет собой разницу между энергиями начального (излучающего) (W_i) и конечного (W_0) состояний. Последняя представляет собой энергию системы, когда все вакансионные орбитали комплекса заполнены электронами, а дырка находится на дне зоны проводимости, и изменяется с давлением только из-за сдвига края зоны проводимости. Как видно из рис. 7, для центров с ориентацией соответствующей рис. 7, d , производная энергии оптических переходов $W_i - W_0$ по величине давления при $P > P_{cr}$ уменьшается. Поскольку полоса ФЛ формируется из излучения всех четырех групп дефектов, представленных на рисунке, этот эффект проявляется и в скорости смещения всей полосы ФЛ, что и наблюдалось экспериментально (рис. 5).¹

Обсудим теперь расхождения между реальными пьезоспектроскопическими характеристиками рассматриваемых комплексов и выводами предыдущего раздела. Плавное увеличение r^* с ростом давления, наблюдаемое при всех направлениях давления (рис. 4), может быть объяснено изменением волновых функций локализованной дырки с давлением. Такое изменение происходит во втором и более высоких порядках теории возмущений по отношению величины расщепления t_2 -уровней внешней деформацией к величине энергии ян-теллеровской стабилизации $2d'^2/3k$.

Наблюдение второй ступени выстраивания свидетельствует о том, что влияние донора на исходное состояние вакансии сравнимо с влиянием деформации в рассматриваемом диапазоне давлений. Поэтому расчеты в 1-м порядке теории возмущений по параметрам α и β могут давать завышенные значения r^* . Вместе с тем, как уже указывалось, слабая спектральная зависимость r и отсутствие заметного выстраивания при $P \parallel [001]$ (рис. 3 и 4) показывают, что влияние донора все-таки невелико по сравнению с электрон-фононным взаимодействием. Поэтому сильно заниженная величина поляризационного отношения r^* на ступеньках (рис. 4) может быть обусловлена другими причинами. Этими причинами могут быть большая величина спин-орбитального взаимодействия связанной дырки, смешивание t_2 -состояния с другими одночастичными состояниями вакансии из-за эффекта Ян-Теллера. Кроме того, выражения (8) и (10) получены в предположении максимально возможного выстраивания дисторсий комплексов в излучающем состоянии. Однако механизм выстраивания рассматриваемых дефектов в условиях непрерывной рекомбинации через них электронно-дырочных пар не исследован, и это предположение может не соответствовать степени выстраивания в эксперименте. Если дисторсии комплекса существуют и в основном состоянии (вследствие псевдоэффекта Яна-Теллера или эффекта Яна-Теллера в случае, когда основное состояние связывает одну дырку, а возбужденное — две), то наблюдаемое в условиях наших экспериментов выстраивание дисторсий в излучающем состоянии может вызываться их выстраиванием

¹ Скачок в зависимости $\hbar\omega_{em}^{max}(P)$ для ФЛ, поляризованной параллельно оси давления (рис. 5), особенно заметный в случае $V_{Ga}Sn_{Ga}$, может быть объяснен скачкообразным увеличением вклада в эту ФЛ от комплексов с ориентацией, соответствующей случаю на рис. 7, d , дающих излучение с большей энергией. Природа менее заметного скачка $\hbar\omega_{em}^{max}(P)$ для ФЛ, поляризованной перпендикулярно оси давления, в случае $V_{Ga}Sn_{Ga}$ (рис. 5) неясна.

в основном состоянии и быть не полным. При этом качественное объяснение основных закономерностей пьезоспектроскопического поведения комплексов остается тем же, с той лишь разницей, что пересечение энергий различных конфигураций будет происходить в основном состоянии.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что комплексы $V_{Ga}Si_{Ga}$, так же, как и комплексы $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Te_{As}$, в излучающем состоянии имеют несколько эквивалентных конфигураций с наименьшей энергией, различающихся направлением дисторсии комплекса, связанной с эффектом Яна-Теллера. Приложение давления вдоль оси [111] и [110] в условиях рекомбинации электронно-дырочных пар через эти комплексы приводит к выстраиванию дисторсий.

Различия в пьезоспектроскопическом поведении комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ — с одной стороны, и комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Si_{Ga}$ — с другой, определяются главным образом различиями в положении донора, а не непосредственно химической природой донора, входящего в комплекс. В то же время разница в химической природе донора в комплексах $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Si_{Ga}$ относительно слабо сказывается на поведении ФЛ комплексов при одноосных давлениях. Это поведение, а также строение комплекса качественно описываются в модели излучающего состояния дефекта, предполагающей, что влияние донора на вакансионподобные орбитали комплекса относительно мало по сравнению с взаимодействием локализованной на этих орбиталях дырки с неполносимметричными F_2 -колебаниями системы ($V_{Ga} + 4$ атома As). При этом расщепление вакансионного t_2 -состояния донором в случае $V_{Ga}Si_{Ga}$ больше, чем в случае $V_{Ga}Sn_{Ga}$.

Настоящая работа была частично поддержана грантом N R35300 от Международного научного фонда и грантом N 95-02-04146-а от Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] G.D. Watkins. In: *Radiation Damage in Semiconductors*, ed. by P. Baruch (Dunod, Paris, 1965) p. 97.
- [2] S. Shionoya. In: *Luminescence of Inorganic Solids*, ed. by P. Goldberg (Academic Press Inc., N.Y., 1966) p. 225.
- [3] E.W. Williams. *Phys. Rev.*, **168**, 922 (1968).
- [4] H.J. Guislain, L. De Wolf, P. Clauws. *J. Electron. Mater.*, **7**, 83 (1978).
- [5] В.И. Вовненко, К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович. *ФТП*, **10**, 1097 (1976).
- [6] Z.G. Wong, C.J. Li, S.K. Wan, L.Y. Lin. *J. Cryst. Growth*, **103**, 38 (1990).
- [7] W. Stadler, B.K. Meyer, D.M. Hoffman, B. Kowalski, P. Emanuelsson, P. Omling, E. Weigel, G. Müller-Vogt, R.T. Cox. In: *Defects in Semiconductors 17*, ed. by H. Heinrich, W. Jantsh [*Mater. Sci. Forum.* (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1994) **143–147**, pt. 1, p. 399].
- [8] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.П. Сосновский. *ФТП*, **26**, 1269 (1992).
- [9] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.П. Сосновский. *ФТП*, **27**, 1516 (1993).
- [10] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.П. Сосновский. *ФТП*, **27**, 1526 (1993).
- [11] A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov, V.R. Sosnovskii. In: *Defects in Semiconductors 17*, ed. by H. Heinrich, W. Jantsh [*Mater. Sci. Forum.* (Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1994) **143–147**, pt. 3, p. 1275].
- [12] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Е. Седов, В.П. Сосновский. *ФТП*, **25**, 50 (1991).

Optical and piezospectroscopic properties and structure of the gallium vacancy-silicon complexes in *n*-type GaAs: comparison with the gallium vacancy-tin complexes

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

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

A low-temperature photoluminescence relating to $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ complexes in *n*-GaAs was investigated. Spectra of photoluminescence excitation as well as polarization of photoluminescence excited by polarized light from the impurity absorption band and effect of uniaxial pressure on the photoluminescence excited by light from the intrinsic absorption band of GaAs were studied. Two-step alignment of distortions of the complexes and related changes in the pressure dependence of the photoluminescence band position were found under the pressure along the [111] and [110] directions. Structure and properties of complexes of this type are explained qualitatively within the model which suggests that the effect of a donor on vacancy orbitals in the emitting state should be small compared to the interaction between a localized hole and partly symmetrical F_2 -oscillations of the $V_{\text{Ga}}\text{As}$ quasimolecule. Analysis of the data shows that the difference in piezospectroscopic properties of the $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ and $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ complexes is due to an increase in the donor-related splitting of t_2 -state of the vacancy for $V_{\text{Ga}}\text{Si}_{\text{Ga}}$ in comparison with that for $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$. The distinctions in piezospectroscopic behavior between these complexes and the $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ complex are governed mainly by the difference in donor position rather than by the difference in their chemical nature.
