

УДК 621.315.592

Анизотропные ян-теллеровские акцепторы, создаваемые в GaAs элементами первой группы с заполненной d -оболочкой

Обзор

© А.А. Гуткин, Н.С. Аверкиев

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

E-mail: Averkiev@les.ioffe.ru, Agut@defect.ioffe.ru

(Получен 2 марта 2017 г. Принят к печати 7 марта 2017 г.)

Приводится феноменологическая модель двойных акцепторов, создаваемых атомами Cu, Ag и Au в GaAs. Описаны экспериментально наблюдавшиеся явления, связанные с особенностями пространственного и электронного строения этих центров (подавление эффекта Яна–Теллера одноосным давлением, размягчение кристалла, рекомбинационно-стимулированная переориентация ян-теллеровских дисторсий центра, уменьшение стационарной степени выстраивания дисторсий центра при одноосном давлении с увеличением скорости рекомбинации через центр неравновесных электронно-дырочных пар, релаксационное поглощение ультразвука и др.).

DOI: 10.21883/FTP.2017.10.45008.8572

1. Введение

Как хорошо известно (см., например, [1]), многие простые точечные дефекты кристаллов (вакансии, межузельные атомы основного вещества, дефекты перестановки, примесные атомы) и их комплексы, состоящие из нескольких близлежащих простых дефектов, в диэлектриках и полупроводниках создают локальные электронные состояния, уровни энергии которых находятся глубоко в запрещенной зоне. Эти центры могут являться центрами рекомбинации, прилипания, рассеяния свободных носителей заряда и влиять на электропроводность, люминесценцию, фотопроводимость полупроводниковых кристаллов и приборных структур на их основе.

Многие центры, образуемые точечными дефектами, отличаются от водородоподобных доноров и акцепторов не только энергией связи носителя заряда и соответственно степенью его локализации, но и другими особенностями.

Одной из таких особенностей для ряда центров является точечная симметрия, которая может быть ниже точечной симметрии кристалла. Такими анизотропными центрами в кристаллах полупроводников могут являться комплексы, отдельные межузельные собственные или примесные атомы и ян-теллеровские центры, т.е. центры, симметрия которых искажена вследствие эффекта Яна–Теллера [2–5]. „Квазимолекулы“, содержащие такой центр и окружающие его атомы решетки, имеют не только иное пространственное строение по сравнению с соответствующей „квазимолекулой“ кристалла, из-за изменения симметрии кристаллического поля в зависимости от его силы меняются также вид и симметрия волновых функций связанного носителя заряда. В кубических кристаллах в случае, если анизотропные центры достаточно просты, для „квазимолекулы“, содержащей

центр, можно выделить некоторое преимущественное направление (ось центра) или плоскость симметрии, которые будут совпадать с одной из осей или плоскостей симметрии кристалла. Поскольку в идеальной кубической кристаллической решетке эквивалентных осей (или плоскостей) симметрии несколько, анизотропные центры определенного типа образуют несколько групп, различающихся ориентацией в решетке [6,7].

В настоящем обзоре рассмотрены особенности электронного и пространственного строения и свойств ян-теллеровских акцепторов, создаваемых в GaAs элементами первой группы Cu, Ag и Au.

2. Акцепторный центр Cu_{Ga}

2.1. Пространственное строение и адиабатические потенциалы центра

С введением меди в арсенид галлия связывается глубокий акцептор с энергетическим уровнем, лежащим на ~ 0.15 эВ выше потолка валентной зоны [1,8]. Рекомбинация электрона из зоны проводимости или с мелкого донорного уровня с дыркой, локализованной на этом акцепторном уровне, дает излучение, спектр которого содержит основной максимум при энергии фотонов $\hbar\omega \approx 1.36$ эВ и его фононные повторения, соответствующие энергии оптического фона в GaAs ~ 36 мэВ (рис. 1).

Как показали исследования этой полосы в магнитном поле [9–11] и при одноосных деформациях [12–15], которые будут описаны далее, особенности свойств этого центра могут быть объяснены в следующей феноменологической модели.

В исходном состоянии центр представляет собой нейтральный акцептор Cu_{Ga} , связывающий две дырки, нахо-

дящиеся в состоянии типа Γ_8 . Благодаря взаимодействию этих дырок с E -модой неполносимметричных колебаний комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}} + \langle 4 \text{ соседних атома As} \rangle$ исходно тетраэдрический комплекс искажается (эффект Яна–Теллера) так, что приобретает тетрагональную симметрию D_{2d} ,

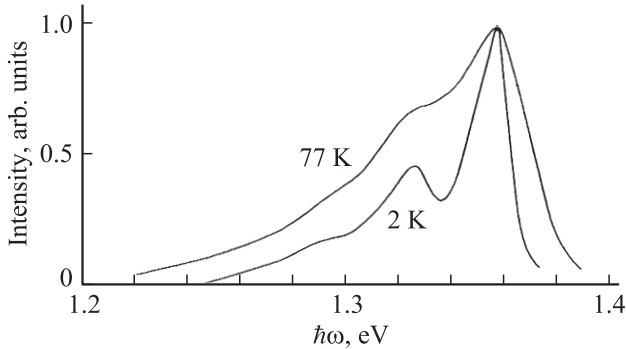


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции при излучательном захвате электрона на центр Cu_{Ga}^0 .

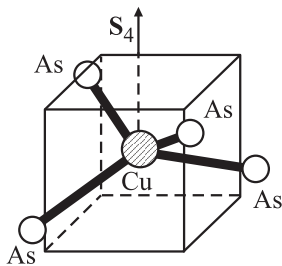


Рис. 2. Характер статического искажения комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0 + 4\text{As}$.

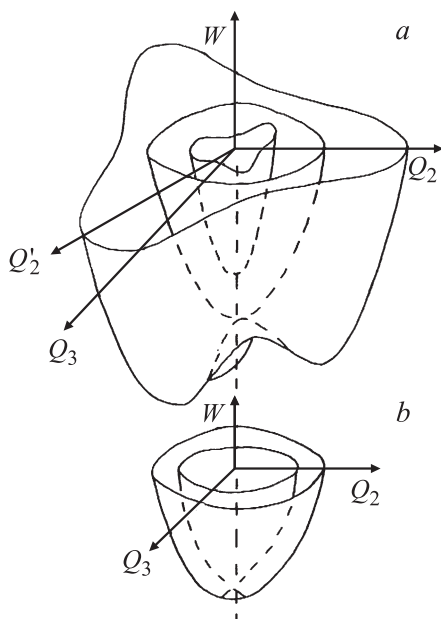


Рис. 3. Адиабатические потенциалы комплексов $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0 + 4\text{As}$ (a) и $\text{Cu}_{\text{Ga}}^- + 4\text{As}$ (b).

т.е. имеет одну выделенную ось S_4 типа $\langle 100 \rangle$ (рис. 2). Обменное взаимодействие дырок малó по сравнению с ян-теллеровским взаимодействием, которое в свою очередь малó по сравнению со спин-орбитальным. Поэтому расщепившиеся из-за ян-теллеровского взаимодействия состояния локализованных на центре дырок с наименьшей энергией практически соответствуют проекции полного момента дырки на выделенную ось комплекса $\pm 1/2$.

Вид адиабатических потенциалов (АП) W такого центра в пространстве нормальных координат Q_2, Q_3 E -моды колебаний тетраэдрического комплекса [3] с учетом линейного и квадратичного взаимодействия дырок с этими колебаниями, а также обменного взаимодействия между дырками представлен на рис. 3, a. Расщепление АП при $Q_2 = 0, Q_3 = 0$ вводится обменным взаимодействием.

Нижний лист АП W_- в случае отсутствия деформаций соответствует состояниям дырок с наименьшей энергией и описывается выражением [16,17]

$$W_- = \frac{K\rho^2}{2} + \frac{3\Delta}{2} - \left[\frac{9\Delta^2}{4} + \frac{9B_1^2\rho^2}{4} - 3B_1B_2\rho^3 \cos 3\varphi + B_2^2\rho^4 \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где $\rho = \sqrt{Q_2^2 + Q_3^2}$, $\varphi = \arctg(Q_3/Q_2)$, K — коэффициент упругости для E -колебаний, B_1 и B_2 — коэффициенты перед линейным и квадратичным членами полинома, описывающего взаимодействие связанных дырок с E -колебаниями комплекса, Δ — константа обменного взаимодействия связанных дырок. Здесь и далее предполагается, что $K > |2B_2|$ и ось Q_2 проходит через один из трех эквивалентных минимумов нижнего листа АП, создаваемых квадратичным ян-теллеровским взаимодействием. Это соответствует $B_2 < 0, B_1 > 0$.

Положение этих минимумов в пространстве нормальных координат соответствует углам $\varphi_{01} = 0, \varphi_{02} = 2\pi/3$ и $\varphi_{03} = 4\pi/3$ и радиусу ρ_0 , определяемому параметрами B_1, B_2 и K [16]. В обычном пространстве это отвечает конфигурациям комплекса, в которых его выделенная ось S_4 направлена вдоль одной из трех осей $\langle 100 \rangle$. При низких температурах в каждый момент времени примесный комплекс локализован в одном из этих минимумов АП, т.е. эффект Яна–Теллера является статическим, однако возможны переходы из одного минимума в другой (переориентация комплекса).

Поскольку обменное взаимодействие двух дырок в рассматриваемом комплексе малó по сравнению с взаимодействием с E -модой колебаний, энергия ян-теллеровской стабилизации E_{JT} , т.е. разность значений АП при $Q_2, Q_3 = 0$, и в минимуме равна

$$E_{JT} = \frac{9}{8} \frac{B_1^2}{K - |2B_2|}. \quad (2)$$

Рекомбинация локализованной на центре дырки с электроном из зоны проводимости дает поляризованное излучение, которое, как для любого тетрагонального центра (см., например, [7]), можно представить в виде излучения линейного осциллятора, параллельного оси центра, и ротатора, лежащего в плоскости, перпендикулярной этой оси. При этом основное состояние дырки соответствует полному моменту $3/2$ и его проекции на ось центра $\pm 1/2$. В этом случае при наблюдении в направлении, перпендикулярном оси S_4 комплекса, отношение интенсивности излучения с электрическим вектором, параллельным оси S_4 , к интенсивности света с электрическим вектором, перпендикулярным этой оси, равно 4 [18]. Однако в силу того, что в кристалле, не подвергнутом внешним анизотропным воздействиям, все возможные ориентации оси S_4 равновероятны, излучение, исходящее из некоторого объема кристалла, не поляризовано, так как число центров в каждой из трех возможных групп с разной ориентацией выделенной оси одинаково [6,7].

При анализе особенностей процессов, сопровождающих рекомбинацию свободного электрона с дыркой, связанной на нейтральном акцепторе Cu_{Ga} , необходимо также рассматривать АП конечного состояния, т.е. состояния комплекса $Cu_{Ca}^- + 4As$, на котором локализована только одна дырка. Согласно теореме Яна–Теллера, искажение исходно тетраэдрического комплекса должно быть и в этом случае. Однако можно предположить [15–17,19], что оно мало и практически может не учитываться. Возможный вид АП для $Cu_{Ca}^- + 4As$ представлен на рис. 3, *b*.

2.2. Поляризация люминесценции центра Cu_{Ga} в магнитном поле

В соответствии с моделью, которая была качественно описана в предыдущем разделе, нейтральный центр Cu_{Ga} в отличие от мелкого акцептора не должен обладать парамагнитными свойствами при низкой температуре. Действительно, в этом случае две связанные на центре дырки занимают оба одноэлектронных подуровня основного состояния (дублет с проекцией полного момента $\pm 1/2$ на ось спонтанной деформации, вызванной эффектом Яна–Теллера), и суммарный магнитный момент связанных дырок обращается в 0. В результате излучающее состояние центра в магнитном поле не расщепляется. Однако после рекомбинации электрона с одной из связанных дырок, которая с равной вероятностью находится в одном из состояний дублета, энергия оставшейся на центре дырки зависит от проекции ее спина на внешнее магнитное поле. От этого также зависит и циркулярная поляризация люминесценции, распространяющейся вдоль магнитного поля. Эта поляризация должна иметь разные знаки на длинноволновом и коротковолновом краях полосы излучения. С другой стороны, в экспериментах [9] спиновая температура

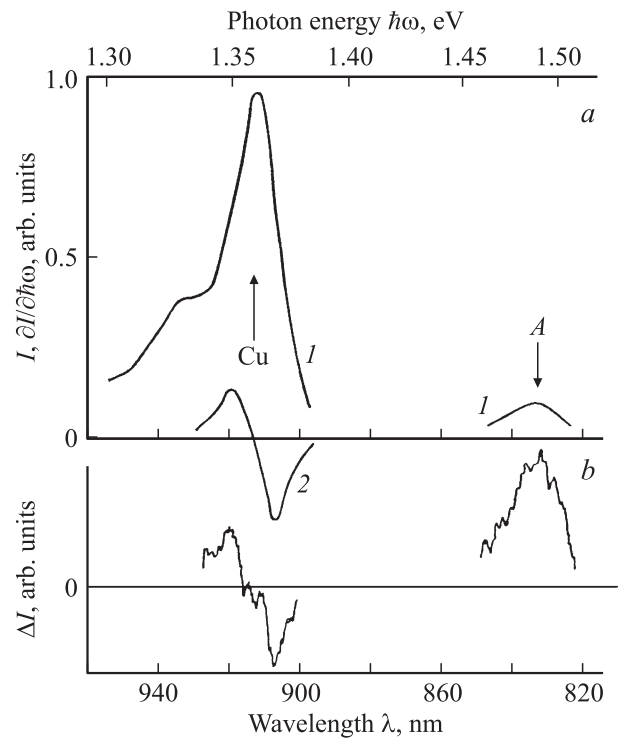


Рис. 4. Спектральная зависимость интенсивности (*a*) и циркулярной поляризации (*b*) люминесценции кристалла GaAs:Cu в продольном магнитном поле $H = 35$ кЭ при температуре 2 К. *a*: 1 — сумма интенсивностей компонент люминесценции, поляризованных по левому и правому кругам, $I = I_- + I_+$, 2 — $\partial I / \partial \hbar\omega$.

фото возбужденных электронов достаточно велика и квазиравновесная поляризация электронного газа практически отсутствует. Если расщепление уровней дырки с проекциями спина $\pm 1/2$ мало по сравнению с шириной полосы люминесценции, то, как известно, разность ΔI интенсивностей люминесценции, поляризованной по левому кругу (I_-) и правому кругу (I_+), пропорциональна производной от полной интенсивности $I = I_+ + I_-$ по энергии испускаемого фотона, $\partial I / \partial \hbar\omega$.

Результаты исследований, проведенных на образце *p*-GaAs:Cu при температуре 2 К в магнитном поле напряженностью $H = 35$ кЭ, показаны на рис. 4 [9]. В спектре фотолюминесценции образца наблюдались две полосы, соответствующие переходам электронов на мелкий акцептор (полоса A с максимумом при энергии фотонов $\hbar\omega_m \approx 1.49$ эВ) и центр Cu_{Ga} (полоса с $\hbar\omega_m \approx 1.36$ эВ). Как видно из рисунка, спектральные зависимости ΔI для мелкого акцептора и центр Cu_{Ga} существенно различаются. В то время как спектр ΔI для мелкого акцептора качественно совпадает со спектром его излучения, спектр ΔI для центра Cu носит дисперсионный характер, соответствующий рассматриваемой модели центра.

Напротив, эксперименты по исследованию влияния магнитного поля на поляризацию указанных выше полос

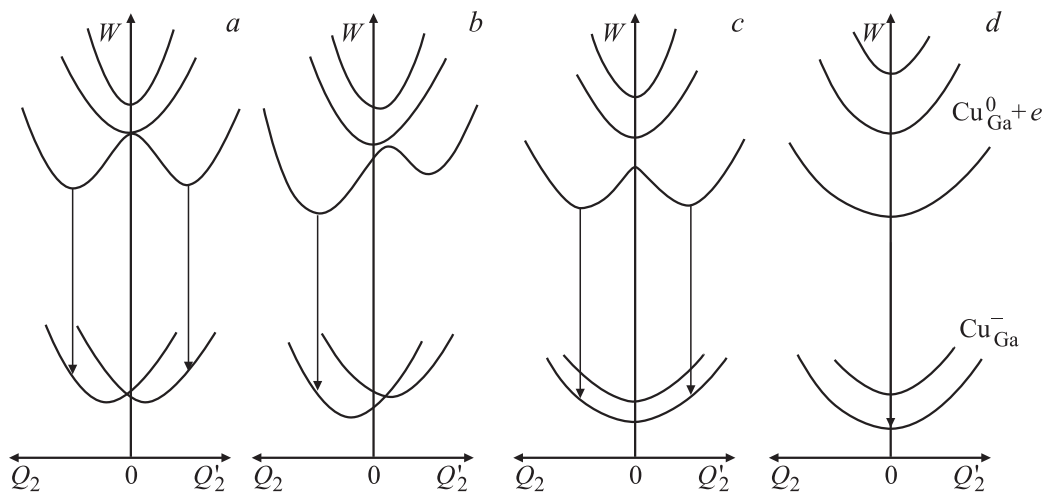


Рис. 5. Схематическое изображение изменения адиабатических потенциалов центра Cu_{Ga} при одноосных давлениях вдоль различных осей кристалла. $a - P = 0$; $b - \mathbf{P} \parallel [100]$; $c - \mathbf{P} \parallel [111], P < P_0$; $d - \mathbf{P} \parallel [111], P > P_0$.

фотолюминесценции в условиях оптической ориентации электронов не выявили существенных различий между поляризационными характеристиками этих полос [9]. Этот факт также согласуется с описанной выше моделью центра Cu. Как следует из модели, спины связанных на этих центрах дырок в отсутствие внешних воздействий в целом по кристаллу не ориентированы и не выстроены, как и дырок на мелких акцепторах. Поэтому степень циркулярной поляризации люминесценции центров Cu в условиях оптической ориентации электронов определяется тем же выражением, что и при переходах электронов в валентную зону или на мелкий акцептор [20,21].

2.3. Люминесценция центров Cu_{Ga} при одноосных давлениях до 2 кбар. Эффект выстраивания

Мощным средством исследования анизотропных глубоких центров в кристаллах является пьезоспектроскопия [6,7], т.е. исследование изменений линий поглощения или излучения света глубоким центром при одноосной деформации кристалла. Одноосная деформация по-разному изменяет электронные состояния групп одинаковых анизотропных центров с различной ориентацией их оси относительно оси деформации. Это вызывает расщепление их линии излучения (поглощения) на компоненты, поляризация которых относительно оси деформации различна. Изучая число компонент и их поляризацию при различных направлениях одноосной деформации, можно получить информацию об ориентации осей центра в кристаллической решетке и особенностях электронных состояний этих центров.

Нижний лист АП комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}} + 4\text{As}$ в случае давлений вдоль осей [100] или [111] в пространстве нормальных координат Q_2, Q_3 должен учитывать изменение энергии связи дырок под влиянием деформации [22] и

описывается выражением

$$W_- = \frac{K\rho^2}{2} + \frac{3\Delta}{2} + A_T \text{Sp}(\varepsilon) - \left[\frac{9\Delta^2}{4} + \frac{9B_1^2}{4} \rho^2 - 3B_1B_2\rho^3 \cos 3\varphi + B_2^2\rho^4 + 3B_TB_1\rho\varepsilon_1 \cos \varphi + B_T^2\varepsilon_1^2 - 2B_TB_2\varepsilon_1\rho^2 \cos 2\varphi + 3D_T^2\varepsilon_3^2 \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь A_T, B_T и D_T — константы деформационного потенциала [22] центра Cu_{Ga} соответственно при всестороннем (гидростатическом) давлении и одноосных нагрузках вдоль осей [100] и [111], $\varepsilon_1 = \varepsilon_{XX} - (\varepsilon_{YY} + \varepsilon_{ZZ})/2$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_{XY}$, где ε_{lk} — компоненты тензора деформации при внешней нагрузке \mathbf{P} , которые определяются величиной нагрузки P и упругими константами кристалла C_{ij} .

Для давления по оси [100]

$$\varepsilon_1 = -P/(C_{11} - C_{12}), \quad \varepsilon_3 = 0,$$

для давления по оси [111]

$$\varepsilon_3 = -P/6C_{44}, \quad \varepsilon_1 = 0.$$

Значения упругих констант GaAs при температурах жидкого гелия: $C_{11} \approx 12.17 \cdot 10^{11}$ дин/см², $C_{12} \approx 5.46 \cdot 10^{11}$ дин/см², $C_{44} \approx 6.16 \cdot 10^{11}$ дин/см² [23]. $\text{Sp}(\varepsilon)$ — сумма диагональных элементов тензора деформации. Член $A_T \text{Sp}(\varepsilon)$ описывает общий сдвиг с деформацией всех ветвей АП и не влияет на его форму. Для давлений вдоль оси [100] или [111] $\text{Sp}(\varepsilon) = -P/(C_{11} + 2C_{12})$, для гидростатического давления $\text{Sp}(\varepsilon) = -3P/(C_{11} + 2C_{12})$.

Как следует из (3), при сжатии кристалла вдоль оси [111] энергия нижнего листа АП понижается. При этом изменения энергии во всех трех минимумах АП

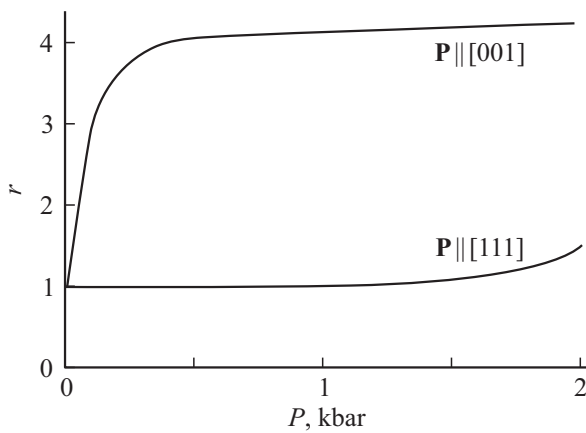


Рис. 6. Зависимости интегрального поляризационного отношения фотолуминесценции центра Cu_{Ga} от величины одноосного давления при $P < 2$ кбар и $T = 2$ К.

равны, наибольшее изменение энергии происходит при $\rho = 0$. Для небольших деформаций минимумы АП еще сохраняются (рис. 5), и в равновесных условиях при низких температурах комплекс по-прежнему находится в одном из трех эквивалентных состояний тетрагональной симметрии, подобных состояниям в отсутствие внешнего сжатия (рис. 5, нижний лист АП). Рекомбинации электронов из зоны проводимости с дырками, локализованными на центрах с любой определенной ориентацией, дает поляризованное излучение. Однако в силу равномерного распределения центров по всем возможным ориентациям поляризации излучения в целом от кристалла не возникает, что и наблюдалось в экспериментах при низких температурах и давлениях < 2 кбар (рис. 6).

С другой стороны, нагрузка вдоль оси $[100]$ понижает энергию в одном из минимумов нижнего листа АП и повышает в двух других, т.е. приводит к различию энергий ранее эквивалентных конфигураций комплекса, ориентированных вдоль разных осей $\langle 100 \rangle$. Если $B_T \varepsilon_1 \ll E_{JT}(0)$ и обменное взаимодействие мало по сравнению с ян-теллеровским изменением энергии минимумов, АП описывается выражением [16]

$$W_{\min}^i(\varepsilon_1) = -E_{JT}(0) - B_T \varepsilon_1 \cos \varphi_{0i}. \quad (4)$$

Схематически изменение АП в случае давления вдоль оси $[100]$ показано на рис. 5. Если потенциальные барьеры между состояниями с различной ориентацией оси комплекса не слишком велики, различие в энергиях этих состояний даже при низких температурах обуславливает частичное или полное выстраивание центров и линейную поляризацию связанной с ними фотолуминесценции при приложении к кристаллу давления вдоль оси $[100]$ вследствие разницы в концентрациях центров различной ориентации.

Как уже упоминалось в разд. 2.1, для излучения, вызванного рекомбинацией электрона из зоны проводимости с дыркой, локализованной на центре в состоянии

с проекцией полного момента $\pm 1/2$ на ось центра, и распространяющегося в направлении, перпендикулярном этой оси, отношение интенсивностей света с электрическим вектором световой волны, параллельным оси центра, к интенсивности света с электрическим вектором, перпендикулярным ей, составляет 4:1. Поэтому при полном выстраивании центров интегральное поляризационное отношение излучения, распространяющегося в направлении, перпендикулярном оси давления, r , представляющее собой отношение интенсивностей излучений с электрическим вектором, параллельным оси давления (I_{\parallel}), и с электрическим вектором, перпендикулярным этой оси (I_{\perp}), должно быть близко к 4.

Экспериментально полученная зависимость r от величины давления центра для Cu_{Ga} при температуре $T = 2$ К показана на рис. 6. Как видно из рисунка, при величинах давления вдоль оси $[100] > 0.5$ кбар рост интегрального поляризационного отношения r при увеличении давления для температуры 2 К насыщается. Это свидетельствует о полном выстраивании центров. Величина r при этом, как и следует из рассмотренной модели, составляет ~ 4 .

При неполном выстраивании центров, если $E_{JT} \gg k_0 T$ (k_0 — постоянная Больцмана), в предположении о больцмановском распределении их по возможным конфигурациям

$$r = \left[4 \exp\left(\frac{3B_T \varepsilon_1}{2k_0 T} + 2\right) \right] / \left[\exp\left(\frac{3B_T \varepsilon_1}{2k_0 T} + 5\right) \right]. \quad (5)$$

Отметим также, что в модели, пренебрегающей обменным взаимодействием, центр Cu_{Ga} непосредственно после излучательной рекомбинации одной из двух локализованных на нем дырок с электроном, очевидно, оказывается в состоянии, описываемом нижней ветвью АП отрицательно заряженного центра Cu_{Ga} даже при неполном выстраивании. Детальный анализ, проведенный в работе [16] с учетом обменного взаимодействия, показывает, что это действительно так, если в нейтральном состоянии

$$\frac{3|\Delta|}{4E_{JT}} \ll 1,$$

т.е. расщепление исходного состояния Γ_8 связанной дырки из-за эффекта Яна–Теллера значительно превышает расщепление из-за обменного взаимодействия.

2.4. Анизотропное подавление эффекта Яна–Теллера и связанные с ним явления

Как указывалось выше, в случае давления вдоль оси $[111]$ все энергии на нижнем листе АП комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}} + 4\text{As}$ понижаются, но наибольшее уменьшение потенциала происходит в точке $\rho = 0$. В силу этого обстоятельства, если величина давления P превышает некоторое значение P_0 , три минимума АП при $\rho \neq 0$ исчезают и нижний лист АП в пространстве нормальных координат становится поверхностью с минимумом

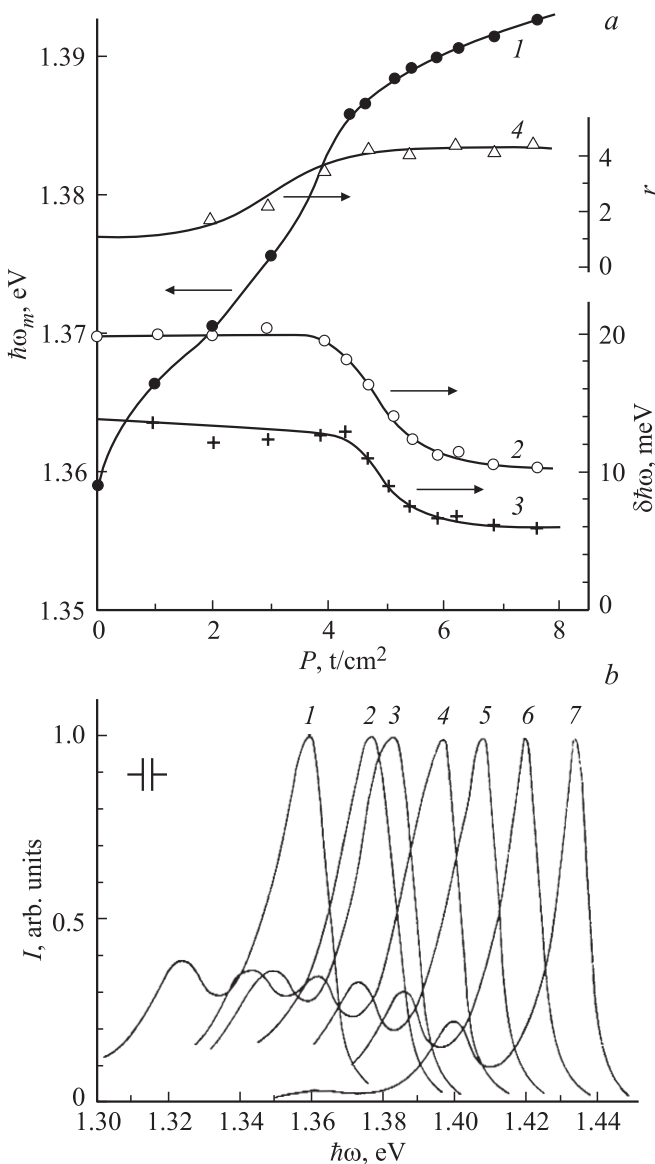


Рис. 7. Зависимости характеристик основной линии фотолюминесценции центра Cu_{Ga}^0 в GaAs от величины давления вдоль оси $\langle 111 \rangle$ (a) и вид спектров этой фотолюминесценции при различных величинах давления (b). $T = 1.8 \text{ K}$. a: 1 — $\hbar\omega_m$; 2, 3 — полная ширина (2) и ширина длинноволновой части (3) основной линии фотолюминесценции на половине высоты $\delta\hbar\omega$; 4 — поляризационное отношение r . b: величина давления вдоль оси $\langle 111 \rangle$ $P = 0$ (1), 2.9 (2), 3.9 (3), 4.3 (4), 4.7 (5), 5.4 (6), 7.6 т/см² (7). Спектры 4, 5, 6 и 7 сдвинуты по оси абсцисс вправо на 10, 20, 30 и 40 мВ соответственно.

в точке $\rho = 0$ (рис. 5). Это означает, что смещение равновесного положения атомов комплекса из-за взаимодействия дырок с E -модой локальных колебаний из точки $Q_2, Q_3 = 0, 0$ отсутствует. Иными словами, при $P \geq P_0$ происходит подавление эффекта Яна-Теллера внешней деформацией [12–16]. В результате этого ось давления $\langle 111 \rangle$ становится единственной осью квантования для проекции момента дырок во всех центрах, и

основное состояние связанных на центре дырок характеризуется проекцией полного момента дырки $\pm 1/2$ на эту ось. Поэтому поляризационное отношение излучения центра Cu_{Ga} , распространяющегося перпендикулярно оси давления $\langle 111 \rangle$, при $P > P_0$ должно возрастать до величин, наблюдающихся при полном выстраивании центров в случае давления вдоль оси $\langle 100 \rangle$. Этот эффект действительно был обнаружен при давлениях > 2 кбар (рис. 7, a) [12–16].

Как показывает анализ выражения (3), величина деформации, соответствующая P_0 , связана с параметрами центра соотношением

$$\epsilon_{30} = -\frac{3\sqrt{3}}{4D_T} \frac{B_1^2}{K} \eta^{3/2} \left[1 - \frac{4\Delta^2 K^2}{9B_1^4 \eta^3} \right]^{1/2}, \quad (6)$$

где

$$\eta = (K^2 - B_2^2)/(K^2 - 4B_2^2).$$

В случае, если обменным взаимодействием дырок можно пренебречь и $K \gg B_2$,

$$\epsilon_{30} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{E_{\text{JT}}}{D_T},$$

$$P_0 = 6C_{44}\epsilon_{30}. \quad (7)$$

Возникновение сильной линейной поляризации излучения центра при $P > P_0$ является не единственным результатом изменения вида АП в пространстве координат Q_2, Q_3 . Смещение минимума АП в точку $Q_2, Q_3 = 0, 0$ (рис. 5), вблизи которой находится и минимум АП конечного состояния, устраняет вклад взаимодействия с E -модой колебаний в ширину линии излучения центра [14], что вызывает сужение последней. Это же приводит к дополнительному коротковолновому сдвигу спектра излучения (рис. 5). Подобные закономерности действительно наблюдались в низкотемпературных спектрах люминесценции Cu_{Ga} как для основного пика люминесценции, так и для его повторения, связанного с испусканием продольного оптического (ЛО) фонона (рис. 7). При этом, как и следует из качественного рассмотрения, основной сдвиг спектра происходит при $|\epsilon_3| < |\epsilon_{30}|$, а основное изменение ширины длинноволнового края линии излучения на уровне $I(\hbar\omega) = e^{-1}I(\hbar\omega_m)$ несколько сдвинуто в сторону больших деформаций и происходит при $|\epsilon| \geq |\epsilon_{30}|$.

2.5. Уменьшение степени выстраивания центров при высоких уровнях возбуждения фотолюминесценции

В соответствии с рассмотренной моделью центры Cu_{Ga} в излучающем (нейтральном) состоянии имеют выделенную ось, которая в отсутствие внешних воздействий может быть равновероятно направлена вдоль любой из трех осей $\langle 100 \rangle$ кристалла GaAs. При этом даже при низких температурах направление выделенной

оси каждого центра может время от времени меняться, т.е. атомы, окружающие Cu_{Ga} и образующие вместе с ним комплекс с выделенной осью, могут менять свое равновесное положение. Иными словами, система может переходить из одного абсолютного минимума АП (рис. 3) в другой, однако время нахождения центра в определенной конфигурации конечно и достаточно велико (статический эффект Яна–Теллера).

При давлении вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$ энергия конфигурации примесного комплекса с осью, параллельной оси давления, становится ниже энергии двух других конфигураций и происходит перераспределение центров по ранее эквивалентным конфигурациям, т.е. частичное или полное выстраивание центров. Следствием этого является появление поляризации излучения всего ансамбля центров. Одним из проявлений конечности времени перестраивания (τ) может быть задержка изменения поляризации примесной фотолюминесценции при скачкообразном изменении давления вдоль оси $[100]$. Измерения, проведенные при температуре 4.2 К, не обнаружили такой задержки, т.е. оказалось, что τ значительно меньше постоянной времени, характеризующей инерционность механической системы изменения давления и измерительной установки (~ 2 с).

Однако может существовать и другое проявление инерционности перестраивания ян-теллеровских центров. Оно связано с тем, что в состоянии, возникающем после излучательного захвата электрона, ян-теллеровское искажение центра значительно уменьшается, в силу чего после излучения при давлении вдоль оси $[100]$ центры могут быть частично разориентированы либо вообще статически не искажены. Переориентация таких центров в процессе возвращения в равновесное состояние после повторного захвата дырки (переходе в излучающее состояние) происходит с постоянной времени τ . Поэтому поляризация фотолюминесценции, связанной с такими центрами в условиях сжатия вдоль оси $[001]$ при увеличении интенсивности возбуждающего света, т.е. уменьшении промежутка времени между актами излучения фотона отдельным центром, может уменьшаться. Это произойдет, если промежуток времени между захватом дырки и захватом электрона центром будет сравним с τ или меньше его.

Рассмотрим более детально процессы переориентации и выстраивания центров при непрерывной генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар и давлении вдоль оси $[001]$. В этих условиях система $\text{Cu}_{\text{Ga}} + \langle \text{электронно-дырочная пара} \rangle$ может находиться в одном из следующих трех состояний.

1) Начальное состояние перед излучением (I на рис. 8). Центр нейтрален и связывает две дырки. Имеется дырка в валентной зоне и электрон в зоне проводимости.

2) Конечное состояние после излучения (II на рис. 8). Центр, захвативший электрон, становится отрицательно заряженным и связывает одну дырку. Существует еще одна дырка в валентной зоне.

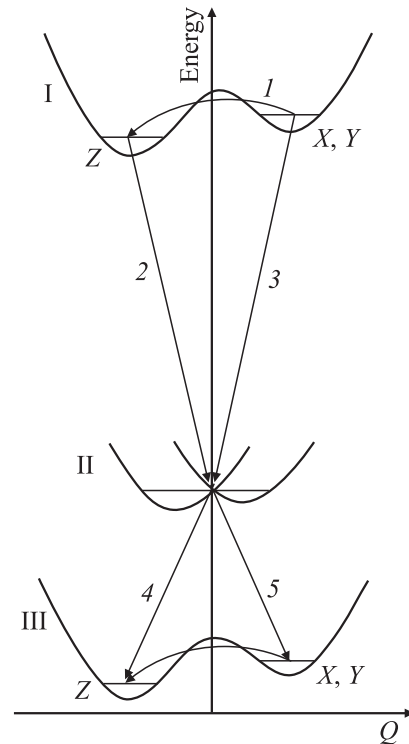


Рис. 8. Схематическое изображение адиабатических потенциалов системы $\text{Cu}_{\text{Ga}} + \langle \text{электронно-дырочная пара} \rangle$ и переходов, происходящих между возможными состояниями I, II и III в условиях непрерывной генерации пар и рекомбинации их через центр Cu_{Ga} . Переход 1 изображает процесс выстраивания центров с постоянной времени τ . Переходы 2–5 включают процессы рекомбинации с участием фононов.

3) Конечное состояние после захвата дырки из валентной зоны (III на рис. 8). Центр снова становится нейтральным. Свободные электрон и дырка отсутствуют.

Адиабатические потенциалы в состояниях I и III различаются только по абсолютной величине на ширину запрещенной зоны кристалла. Давление вдоль оси $[001]$ смещает минимум АП Z вниз, а минимумы X и Y на одну и ту же величину вверх (рис. 8). Для переходов системы из минимумов X и Y требуется преодолеть барьер. Скорость таких переходов характеризуется постоянной времени τ . Вероятность попадания центров в минимум Z непосредственно после перехода в состояния III (захвата центром Cu_{Ga}^- дырки из валентной зоны), вообще говоря, зависит от вида адиабатических потенциалов и волновых функций системы как в состоянии III, так и в состоянии II. Будем обозначать ее феноменологическим параметром A. Тогда вероятность оказаться при таком переходе в минимумах X и Y будет $1 - A$. При нулевом давлении вдоль оси $[001]$, как очевидно из эквивалентности минимумов АП, $A = 1/3$. Сечение захвата дырки центром Cu_{Ga}^- значительно превосходит сечение захвата электрона центром Cu_{Ga}^0 , поэтому можно считать, что после акта захвата электрона центр мгновенно захватывает

вает дырку и при постоянном возбуждении фотолюминесценции в кристалле практически существуют только центры Cu_{Ga}^0 .

Концентрация центров, выстроенных параллельно оси внешней деформации, N_Z , определяется несколькими процессами. Она увеличивается в результате переориентации центров (переходы 1 на рис. 8). Скорость этого процесса

$$u_1 = \frac{N_X - N_{X0} + N_Y - N_{Y0}}{\tau} = \frac{N_T - N_Z - 2N_0}{\tau},$$

где $N_T = N_X + N_Y + N_Z$ — полная концентрация центров (N_X и N_Y — концентрации центров, выстроенных вдоль осей X и Y), а $N_{X0} = N_{Y0} = N_0$ — равновесные значения N_X и N_Y при данном значении давления вдоль оси Z . N_Z может также увеличиваться за счет центров, которые до рекомбинации были ориентированы вдоль осей X или Y , а непосредственно после захвата электрона и последующего захвата дырки оказались ориентированными по оси Z (переход 3–4 на рис. 8). Скорость этого процесса

$$u_2 = A \frac{N_T - N_Z}{N_T} \alpha_0 R,$$

где R — скорость рекомбинации электронно-дырочных пар, α_0 — доля рекомбинации через центры Cu_{Ga} , A — введенная выше относительная вероятность перехода после захвата дырки в состояние центра, ориентированное вдоль оси Z . Возможен и обратный процесс, т.е. уменьшение N_Z за счет центров, которые были ориентированы по оси Z , но непосредственно после захвата электрона и последующего захвата дырки оказались ориентированными по X или Y (переход 2–5 на рис. 8). Скорость этого процесса

$$u_3 = (1 - A) \frac{N_Z}{N_T} \alpha_0 R.$$

В выражениях для u_2 и u_3 предполагается, что вероятность захвата носителей не зависит от направления выделенной оси центра.

В стационарных условиях при постоянной генерации электронно-дырочных пар $u_1 + u_2 - u_3 = 0$, откуда следует

$$N_Z = N_T \frac{(N_T - 2N_0)/\tau + A\alpha_0 R}{N_T/\tau + \alpha_0 R}. \quad (8)$$

Таким образом, стационарная концентрация центров, выстроенных вдоль оси давления, зависит от скорости рекомбинации (и, следовательно, генерации) электронно-дырочных пар, которая, вообще говоря, может быть разной для разных областей кристалла полупроводника и в условиях наблюдения фотолюминесценции при собственном возбуждении полупроводника меняется с расстоянием от освещаемой поверхности. В дальнейшем для простоты мы будем предполагать, что рекомбинация происходит равномерно в приповерхностном слое полупроводника толщиной L , а вне этого

слоя равна 0. Это позволяет считать, что R распределена однородно по излучающему объему кристалла.

Излучение отдельного центра в отсутствие внешнего давления поляризовано так, что при наблюдении в направлении, перпендикулярном выделенной оси центра, интенсивность света с электрическим вектором, параллельным этой оси, относится к интенсивности света с электрическим вектором, перпендикулярным ей, как 4:1. Для центров, выделенная ось которых перпендикулярна оси давления, это соотношение при приложении давления несколько меняется с величиной последнего. Однако оценки показывают, что при давлениях до 500 бар эти изменения невелики и для анализа результатов эксперимента их можно не учитывать [24]. Тогда при наблюдении фотолюминесценции центров Cu_{Ga} в направлении, перпендикулярном оси давления, интегральное поляризационное отношение излучения в стационарном состоянии из-за полной эквивалентности X - и Y -минимумов АП будет определяться соотношением [24]

$$r = \frac{2(2N_T - 3N_0)/\tau + (1 + 3A)\alpha_0 R}{(N_T + 3N_0)/\tau + 0.5(5 - 3A)\alpha_0 R}. \quad (9)$$

При достаточно малых R , когда $N_T/\alpha_0 R \gg \tau$, т.е. время между актами захвата электрона отдельным центром значительно превышает τ , r не зависит от R и принимает равновесное значение

$$r_0 = \frac{2(2N_T - 3N_0)}{N_T + 3N_0}. \quad (10)$$

При достаточно больших R , когда $N_T/\alpha_0 R \ll \tau$, r также не зависит от R и равно

$$r_\infty = \frac{2(1 + 3A)}{5 - 3A}. \quad (11)$$

В случае неоднородного распределения R участки постоянства r в зависимости $r(R)$ сохраняются, однако их границы могут сместиться.

На рис. 9 представлены экспериментальные зависимости величины интегрального поляризационного отношения фотолюминесценции центра Cu_{Ga} (r) от произведения определенного экспериментально внутреннего квантового выхода этого излучения (α) и скорости генерации (рекомбинации) электронно-дырочных пар в кристалле, равной поглощаемому в нем потоку фотонов (N_{ph}), для двух образцов p -GaAs, содержащих разную концентрацию центров Cu_{Ga} [24]. Концентрация некомпенсированных акцепторов Cu_{Ga} составляла в одном из образцов (Cu16) $\sim 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в другом (Cu18) $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Можно считать, что захват электронов центрами Cu_{Ga} происходит в основном с излучением фотона [25], т.е. $\alpha = \alpha_0$. Тогда в упрощенной модели, предполагающей, что генерируемые светом электронно-дырочные пары распределены равномерно по слою толщиной L , а вне этого слоя отсутствуют, $\alpha_0 R$ в выражении (9) равно $\alpha N_{\text{ph}}/L$. Используя эту модель и

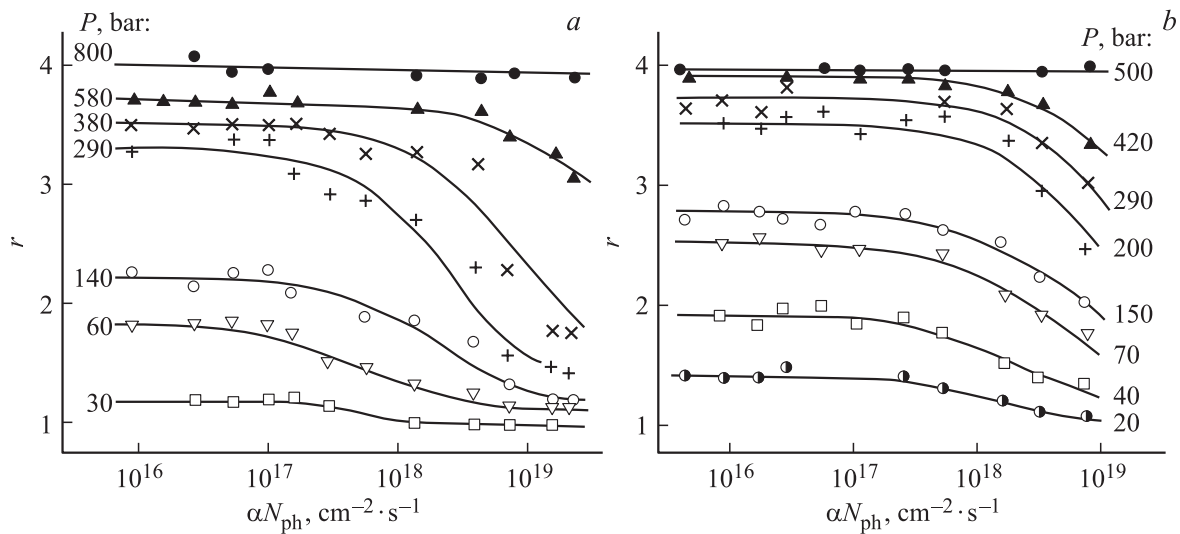


Рис. 9. Зависимости поляризации фотолуминесценции CuGa при $P \parallel [001]$ от интенсивности возбуждающего света для образцов Cu16 (a) и Cu18 (b). $T \approx 2$ К. Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет согласно (9).

аппроксимируя экспериментальные зависимости выражением (9), можно оценить величины N_0 , τ/L и A для различных величин давления. При этом величина N_0 определяется независимо с помощью соотношения (10) из горизонтального участка зависимости $r = f(\alpha N_{ph})$ в области низких αN_{ph} . Из горизонтальных участков этой же зависимости при высоких αN_{ph} для небольших величин давления можно аналогичным способом с помощью соотношения (11) определить A .

В рассматриваемой модели величины r_0 , A и τ для разных образцов при одинаковой относительной деформации ϵ_1 должны совпадать. Для низколегированных образцов $\epsilon_1 = P/(C_{11} - C_{12})$, где $C_{11} = 12.26 \cdot 10^{11}$ дин/см², $C_{12} = 5.71 \cdot 10^{11}$ дин/см² — упругие модули арсенида галлия. Для образцов с концентрацией CuGa $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ ϵ_1 больше из-за эффекта размягчения, связанного с высоким содержанием ян-теллеровских центров [26] (см. далее разд. 2.8) и может быть определена из экспериментальных зависимостей $r_0 = f(P)$ для образцов с высокой и низкой концентрациями Cu на основании того, что равным величинам ϵ_1 соответствуют равные величины r_0 .

Зависимости значений параметров τ/L и A , полученных при аппроксимации, от величины ϵ_1 приведены на рис. 10. С увеличением деформации величина τ/L быстро уменьшается, что и следовало ожидать, поскольку в соответствии с выражением для АП (3) и высота, и ширина потенциального барьера, препятствующего переориентации, уменьшаются. Характер изменения τ/L для образцов с высокой и низкой концентрациями CuGa совпадает, однако величины этого параметра различаются примерно в 45 раз. Последнее можно связать с различием в величине L для разных образцов. Этот параметр должен быть близок к наибольшей из двух величин: диффузионной длине возбужденных носителей l_D

или характеристической глубине поглощения (k^{-1}) света, возбуждающего фотолуминесценцию. В образцах с высокой концентрациями Cu величина l_D , по-видимому, не превышает 0.3 мкм [27–30], а $k^{-1} = 0.1$ мкм, поскольку в экспериментах фотолуминесценция возбуждалась светом лазера с энергией фотонов 2.54 эВ [24]. Учитывая это, а также приближенность модели и величины

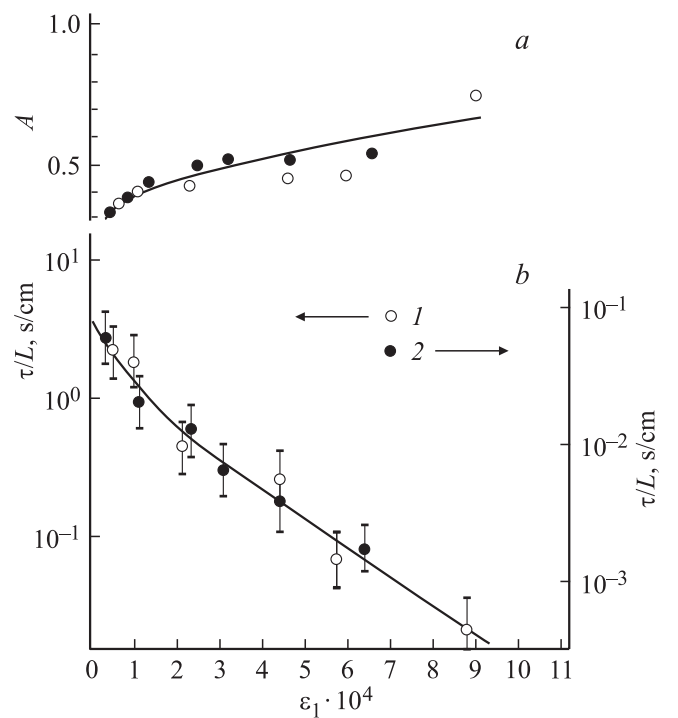


Рис. 10. Зависимости параметра A (a) и постоянной времени выстраивания центров τ (b) от относительной деформации кристалла при давлении вдоль оси [001]. $T \approx 2$ К. 1 — образец Cu18, 2 — образец Cu16.

возможных случайных и систематических ошибок, можно заключить, что в отсутствие внешней деформации величина τ_0 характеристического времени спонтанной переориентации центра Cu_{Ga} при температуре 2 К лежит в диапазоне $(2-40) \cdot 10^{-5}$ с [24].

2.6. Релаксационное поглощение ультразвука

Согласно результатам работы [31], присутствие в GaAs ян-теллеровских центров Cu_{Ga} должно приводить к релаксационному поглощению этими центрами поперечной ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении [110] и поляризованной вдоль оси $[\bar{1}10]$ (медленная поперечная мода), в то время как волна, поляризованная вдоль оси [001] (быстрая поперечная мода), этими центрами не поглощается.

Это связано с тем, что именно первая мода создает упругие тетрагональные смещения, симметрия которых совпадает с E -модой локальных колебаний, взаимодействие с которыми и вызывает тетрагональные искажения комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}} + 4\text{As}$ (эффект Яна-Теллера). Поскольку время переориентации комплекса конечно, обусловленное этой локальной деформацией изменение энергии ранее эквивалентных конфигураций комплекса в поле ультразвуковой волны приводит к релаксационному поглощению этой волны, вызванному отставанием степени заполнения этих конфигураций от равновесных значений, соответствующих локальной деформации, вызванной ультразвуковой волной в каждый момент времени.

Коэффициент этого поглощения определяется параметрами кристалла, ян-теллеровского центра и ультразвуковой волны,

$$\alpha_s = k_{s0} \frac{4NB_T^2}{C_{s0}k_0T} \left(\frac{3\sqrt{1-\kappa^2}}{8} + \frac{1-\kappa}{16} \right) \frac{\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2}, \quad (12)$$

где N — концентрация ян-теллеровских центров, k_{s0} — волновое число медленной поперечной моды ультразвуковых колебаний, определенное при некотором значении температуры $T = T_0$, $C_{s0} = C_s(T_0)$ ($C_s = (C_{11} - C_{12})/2$, где C_{11} и C_{12} — упругие модули), τ_1 — характеристическое время переориентации локальных искажений ян-теллеровского центра под влиянием ультразвуковой волны, ω — круговая частота ультразвуковых колебаний, κ — константа, учитывающая обменное взаимодействие между двумя дырками, связанными на ян-теллеровском центре Cu_{Ga} в арсениде галлия p -типа проводимости. Выражение (12) справедливо при условии, что расщепление энергетических уровней различных конфигураций ян-теллеровского центра под действием деформации в поле ультразвуковой волны значительно меньше k_0T .

Как следует из (12), максимальная величина релаксационного поглощения соответствует $\omega\tau_1 = 1$. Такое поглощение при частоте ультразвукового излучения ~ 53 МГц действительно наблюдалось в работе [32] на образце p -GaAs с концентрацией атомов

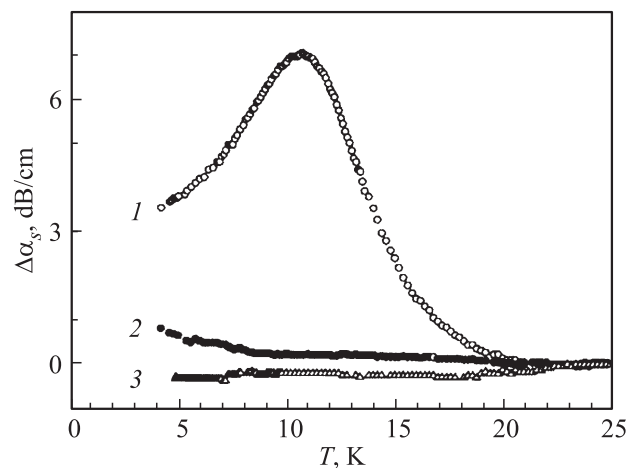


Рис. 11. Температурные зависимости изменения коэффициента поглощения $\Delta\alpha_s$ поперечных ультразвуковых волн, распространяющихся в направлении (110). 1 и 3 — медленная и быстрая моды в кристалле GaAs:Cu, 2 — медленная мода в чистом GaAs. Для всех кривых $\Delta\alpha_s = \alpha_s(T) - \alpha_s(T_0)$, $T_0 = 25$ К.

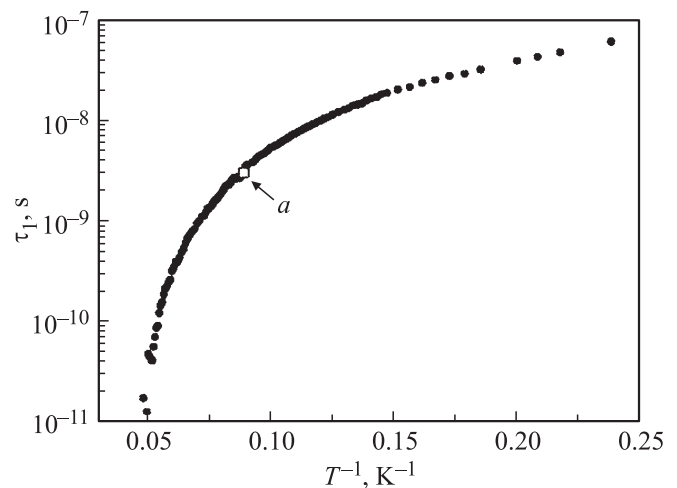


Рис. 12. Температурная зависимость характеристического времени переориентации центра Cu_{Ga}^0 под влиянием ультразвуковой волны. Точка a соответствует условию $\omega\tau_1 = 1$.

$\text{Cu} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в диапазоне температур $T = 4.2-20$ К. На рис. 11 представлены температурные зависимости изменения коэффициента поглощения ($\Delta\alpha_s$) поперечных ультразвуковых волн, распространяющихся в направлении (110) для образца, легированного Cu, и номинально чистого образца GaAs, вырезанного из того же слитка, что и образец, подвергнутый легированию.

Как видно из рисунка, аномалия поглощения в виде пика при $T \approx 11$ К наблюдается лишь для медленной моды в образце, легированном Cu, что позволяет считать этот пик связанным в основном с релаксационным поглощением центрами Cu_{Ga}^0 . Для выделения вклада неконтролируемых дефектов в это поглощение из по-

глощения легированного образца (кривая 1 на рис. 11) вычиталась аналогичная кривая, полученная на чистом образце (кривая 2 на рис. 11). Анализ полученной зависимости при ряде предположений позволил с помощью методики, изложенной в работе [33], реконструировать температурную зависимость характеристического времени переориентации центра Cu_{Ga}^0 под влиянием ультразвуковой волны (τ_1). Результаты этой реконструкции [32] приведены на рис. 12.

Слабое изменение характеристического времени при уменьшении температуры ниже 6 К может быть объяснено переориентацией примесного комплекса за счет туннелирования с участием фононов. При более высоких температурах в процессе переориентации все большую роль начинает играть термическая активация.

Отметим, что полученная в [32] максимальная величина τ_1 , соответствующая температуре 4.2 К, более чем на 2 порядка ниже, чем приведенная в разд. 2.5 величина τ_0 — спонтанного времени переориентации в отсутствие деформации при температуре 2 К. Разница может быть объяснена различием в температурах, а также погрешностями измерений и анализа. Некоторую роль может играть и то обстоятельство, что τ_0 — это время спонтанной переориентации в отсутствие какого-либо воздействия на центр, меняющего его адиабатический потенциал, тогда как τ_1 получено в условиях, когда адиабатический потенциал центра меняется из-за локальной деформации, создаваемой ультразвуковой волной. Как следует из рис. 10, подобная деформация способна уменьшить время переориентации.

Укажем также, что релаксационное поглощение ультразвукового излучения центрами Cu_{Ga}^0 должно существовать и для продольных ультразвуковых колебаний, распространяющихся вдоль направления типа $\langle 110 \rangle$, однако его величина должна быть меньше, чем для медленной поперечной моды. Это и наблюдалось в работе [32].

2.7. Деформационные потенциалы нейтрального центра Cu_{Ga}

Константы деформационных потенциалов нейтрального центра Cu_{Ga}^0 A_T , B_T и D_T , описывающие, как и для мелкого акцептора [34,35], взаимодействие связанных на нем дырок с внешними деформациями (разд. 2.3, выражение (3)), могут быть определены из исследования спектров фотолюминесценции и электрических свойств p -GaAs:Cu при одноосных и гидростатических (всесторонних) давлениях.

Константа B_T , характеризующая расщепление ориентационно вырожденных уровней центра при деформации вдоль одной из кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$, в работе [36] была оценена из зависимости линейной поляризации фотолюминесценции, связанной с захватом электронов на центр, от величины давления вдоль этой оси. На рис. 13 приведены эти зависимости, измеренные при температурах ~ 2 и 77 К [36].

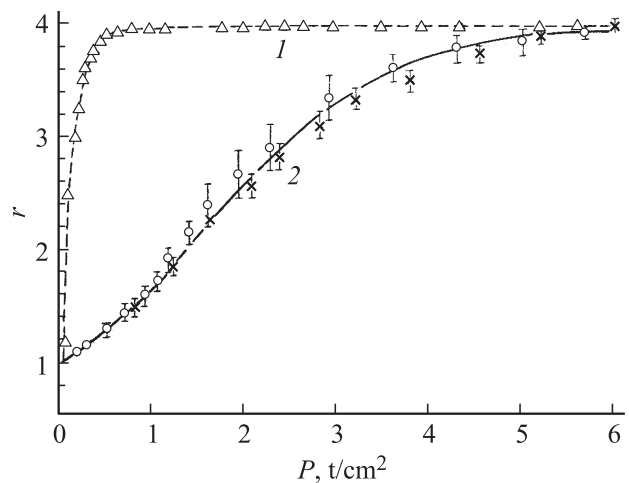


Рис. 13. Зависимости интегрального поляризационного отношения полосы фотолюминесценции Cu_{Ga}^0 от величины давления вдоль оси $[100]$ при температурах ~ 2 (1) и 77 К (2). Точки различного типа — экспериментальные значения для разных образцов. Сплошная кривая — расчет согласно выражению (5) при $B_T = -3.1$ эВ, $\epsilon_1 = -P/(C_{11} - C_{12})$.

Поскольку при температуре ~ 2 К заселенность центров различных ориентаций может определяться не температурой образца, а случайными электрическими полями и локальными деформациями, аппроксимация экспериментальных зависимостей выражением (5) путем подбора значения B_T проводилась при 77 К. Это дает $B_T = -(3.1 \pm 0.1)$ эВ. Использование этой величины B_T при аппроксимации экспериментальных данных для ~ 2 К позволило оценить величину связанной с электрическими и деформационными неоднородностями образца эффективной температуры, определяющей заселенность центров различных конфигураций. Эта величина оказалась равной 5–6 К, что представляется вполне разумным.

Константа A_T , характеризующая изменение энергии центра относительно дна зоны проводимости при всестороннем сжатии [34,35,37], обычно определяется из температурной зависимости коэффициента Холла R_H при гидростатических давлениях P_v . Для центра, связывающего две дырки, необходимо рассматривать следующие два состояния: а) две дырки на глубоком акцепторе, б) одна дырка на глубоком акцепторе и одна дырка в валентной зоне. Уравнение электронейтральности в этом случае приводит к тому, что

$$\frac{\partial \ln(R_H T^{3/2})}{\partial P_v} = \frac{\partial (E_T - E_{Tf} - E_V)}{\partial P_v} = (A_T - a_T - A_V) \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}}, \quad (13)$$

где E_{Tf} — энергия акцептора с одной дыркой, a_T — константа деформационного потенциала, характеризующая изменение энергии этого центра относительно

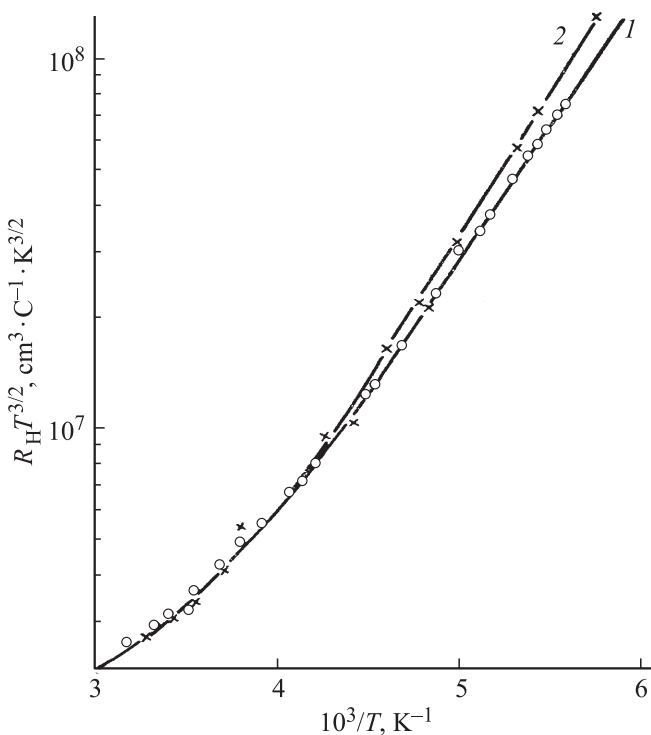


Рис. 14. Температурные зависимости постоянной Холла образца p -GaAs:Cu без давления (1) и при $P_v = 7.6 \text{ т/см}^2$ (2).

но дна зоны проводимости. Результаты измерений R_H при $P_v = 0$ и 7.6 т/см^2 представлены на рис. 14. Наклон кривой $\ln(R_H T^{3/2}) = f(T^{-1})$ при $P_v = 0$ и температурах ниже 220 К соответствует глубине залегания акцепторного уровня нейтрального центра $\text{Cu}_{\text{Ga}} \sim 0.145 \text{ эВ}$. Из изменения этого наклона при увеличении гидростатического давления до 7.6 т/см^2 следует $\partial[\ln(R_H T^{3/2})]/\partial P_v = (0.3 \pm 0.1) \text{ мэВ} \cdot \text{см}^2/\text{т}$. С учетом того, что для GaAs $A_V = -8.9 \text{ эВ}$, это дает $A_T - a_T = -(8.6 \pm 0.1) \text{ эВ}$.

Полученные значения параметров $A_T - a_T$ и B_T позволяют оценить величину деформационного потенциала b_T , определяющего расщепление акцепторного уровня Cu_{Ga}^- , связывающего одну дырку, из зависимости положения пика в спектре фотолюминесценции Cu_{Ga}^0 от величины давления вдоль оси [100]. Действительно, в этом случае при низких температурах и достаточно высоких давлениях, когда $B_T \varepsilon_1 > 3k_0 T$, т.е. произошло полное выстраивание излучающих центров, изменение энергии фотонов, соответствующей максимуму люминесценции $\hbar\omega_m$, с изменением давления описывается выражением

$$\hbar\omega_m(P) = \hbar\omega_m(0) - \frac{A_T - a_T}{C_{11} + 2C_{12}} P + \frac{B_T - b_T}{C_{11} - C_{12}} P. \quad (14)$$

Экспериментальная зависимость $\hbar\omega_m(P)$, измеренная при температуре 2 К [36], представлена на рис. 15. При давлениях $> 0.6 \text{ т/см}^2$, когда, судя по данным,

показанным на рис. 13, выстраивание дисторсий центров практически полное, $\partial(\hbar\omega_m)/\partial P$ лежит в диапазоне $0 - 0.25 \text{ мэВ} \cdot \text{см}^2/\text{т}$, что, как следует из выражения (14), соответствует $b_T = -(0.8 \pm 0.2) \text{ эВ}$. Эта величина с точностью до погрешности измерений совпадает с величиной соответствующего деформационного потенциала центра, дающего широкую полосу люминесценции с максимумом при энергии фотонов 1.02 эВ в GaAs:Cu [38], которая связывалась с излучательным захватом электрона на центр Cu_{Ga}^- .

Слабое изменение положения максимума полосы фотолюминесценции с давлением (рис. 15) является еще одним доказательством того, что центр, дающий излучение с $\hbar\omega_m \approx 1.36 \text{ эВ}$, связывает две дырки. Действительно, если бы этот центр связывал одну дырку, положение максимума его излучения определялось бы выражением (14) при $a_T = 0$ и $b_T = 0$. При этом деформационные потенциалы однодырочного центра A_T и B_T оказались бы по величине равными соответственно приведенным значениям $A_T - a_T$ и B_T , как следует из описанных выше методов определения этих констант. Подстановка этих значений потенциалов в (14) дает значение $\partial(\hbar\omega_m)/\partial P = -(1.1 \pm 0.1) \text{ мэВ} \cdot \text{см}^2/\text{т}$, которое значительно превышает наблюдаемую величину, что подтверждает неприменимость модели однодырочного акцептора к исследуемому центру.

Потенциал деформации B_T центра Cu_{Ga}^0 по абсолютной величине заметно превышает соответствующий параметр для валентной зоны GaAs, мелкого [35] и глубоких однодырочных акцепторов в GaAs [38]. Основная причина этого состоит в том, что в случае локализации на центре двух дырок константы деформационного потенциала определяются суммарным взаимодействием обеих дырок с внешней деформацией.

Возможное значение константы деформационного потенциала D_T для центра Cu_{Ga}^0 может быть оценено исходя из того, что для ряда акцепторов в GaAs отношение D_T к B_T примерно равно отношению соответствующих параметров для валентной зоны. Используя это правило и значения деформационных потенциалов валентной зоны, определенные в [36], можно получить $D_T = -(7-9) \text{ эВ}$.

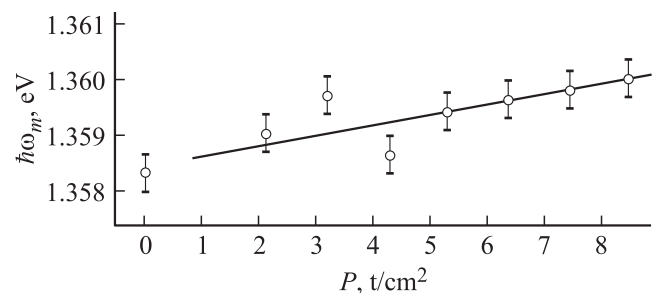


Рис. 15. Зависимость положения максимума полосы фотолюминесценции нейтрального центра Cu_{Ga}^0 от величины давления вдоль оси [100] при $T = 2 \text{ К}$.

2.8. Размягчение кристалла *p*-GaAs : Cu, обусловленное центрами Cu

Влияние центров Cu_{Ga}^0 на упругие постоянные C_{ij} кристалла *p*-GaAs может быть вызвано двумя механизмами.

Первый механизм связан с взаимодействием центра с деформацией решетки, приводящей к выстраиванию центров при низкой температуре. Это должно приводить к уменьшению свободной энергии кристалла, что проявляется в изменении упругих постоянных C_{ij} . Оно подобно размягчению, связанному с перераспределением равновесных носителей заряда между расщепившимися вследствие деформации краями разрешенных зон полупроводника [39,40].

Рассмотрим этот механизм в случае ян-теллеровского центра Cu_{Ga}^0 . В соответствии с моделью центра, при его введении в кристалл GaAs наибольшее изменение должно произойти с параметром $(C_{11} - C_{12})$, определяющим деформацию кристалла ϵ_1 и расщепление энергии эквивалентных конфигураций центра при давлении (или растяжении) вдоль одной из осей типа $\langle 001 \rangle$. Как следует из выражения для АП центра при деформации (разд. 2.3, выражение (3)), если давление приложено вдоль оси $[001]$ (Z), энергия минимума АП для центров с выделенной осью Z изменяется на величину

$$\Delta E_Z = -B_T \epsilon_1. \tag{15}$$

Изменение энергии каждого из двух других минимумов АП составляет

$$\Delta E_X = \Delta E_Y = (1/2)B_T \epsilon_1. \tag{16}$$

Выражение для вклада ΔF в плотность свободной энергии кристалла из-за деформации ϵ_1 имеет обычный вид [41]:

$$\Delta F = -k_0 T N_T \ln \left[\exp(-\Delta E_Z/k_0 T) + \exp(-\Delta E_X/k_0 T) + \exp(-\Delta E_Y/k_0 T) \right], \tag{17}$$

где N_T — концентрация введенных центров. Изменение упругих постоянных определяется второй производной от вклада ΔF по деформации [41],

$$\Delta(C_{11} - C_{12}) = \frac{3}{2} \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial \epsilon_1^2}. \tag{18}$$

Подставляя (15)–(17) в (18), получим

$$\Delta(C_{11} - C_{12}) = -\frac{27}{4} \frac{N_T B_T^2}{k_0 T} \frac{\exp(3B_T \epsilon_1/2k_0 T)}{[2 + \exp(3B_T \epsilon_1/2k_0 T)]^2}. \tag{19}$$

Поскольку изменение упругих постоянных зависит от ϵ_1 , связь между деформацией кристалла и внешней нагрузкой, создающей давление \mathbf{P} вдоль оси $[001]$, имеет вид

$$\epsilon_1 = - \int_0^P \frac{dP}{(C_{11} - C_{12})_0 + \Delta(C_{11} - C_{12})}, \tag{20}$$

где $(C_{11} - C_{12})_0$ соответствует упругим постоянным чистого кристалла.

Решение системы уравнений (19) и (20) в первом порядке по $N_T B_T^2/k_0 T (C_{11} - C_{12})_0$ дает

$$\left. \begin{aligned} \Delta(C_{11} - C_{12}) &= -\frac{27}{4} \frac{N_T B_T^2}{k_0 T} \frac{e^x}{(2 + e^x)^2}, \\ \epsilon_1 &= \frac{P}{(C_{11} - C_{12})_0} + \frac{3N_T B_T}{2(C_{11} - C_{12})_0} \frac{e^x - 1}{2 + e^x}, \\ x &= \frac{3}{2} \frac{B_T P}{k_0 T (C_{11} - C_{12})_0}. \end{aligned} \right\} \tag{21}$$

Второй механизм изменения упругих постоянных заключается во взаимодействии ян-теллеровских центров друг с другом. Вследствие симметричного смещения атомов, окружающих Cu_{Ga} , электрический дипольный момент комплекса отсутствует. Однако смещение атомов из узлов решетки создает поле упругих напряжений, которое может изменить адиабатические потенциалы соседних центров и создать дополнительный вклад в свободную энергию. При концентрациях центров $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и ниже среднее расстояние между ними значительно превышает размеры комплекса $Cu_{Ga} + 4As$. На таких расстояниях R_0 деформация среды, вызванная искажением одного центра спадает как R_0^{-3} [41] и по порядку величины равна

$$\epsilon \approx \frac{E_{JT}}{C} \frac{1}{R_0^3} \frac{a_0}{a}, \tag{22}$$

где C — упругая постоянная, a — смещение атомов ближайшего окружения Cu_{Ga} , a_0 — постоянная решетки кристалла. (Поскольку $E_{JT} \propto a^2$, $\epsilon \rightarrow 0$ при $a \rightarrow 0$.) Однако при усреднении по углам, связанным с учетом воздействия всех центров, средняя энергия взаимодействия оказывается равной 0, как и для диполь-дипольного взаимодействия, т.е. характерное для кооперативного эффекта Яна–Теллера [42] влияние всех центров на данный центр отсутствует. В этом случае, как показано в [43,44], изменение упругих констант, если оно произошло в силу первого механизма, уменьшается и может быть описано выражением

$$\Delta C = \Delta C_0 (1 - T_c/T), \tag{23}$$

где ΔC_0 — изменение упругих констант в отсутствие взаимодействия, а T_c — температура, характеризующая энергию взаимодействия. В рассматриваемом нами случае ΔC_0 определяется выражением (19), и в соответствии с выражением (22)

$$k_0 T_c \approx |B_T \epsilon| \approx |B_T| E_{JT} a_0 N / (C_{11} - C_{12}) a. \tag{24}$$

Размягчение кристалла в случае его достаточно большой величины может наблюдаться по изменению линейной поляризации любой полосы люминесценции кристалла, поляризующейся при одноосных деформациях, в частности полосы, связанной с центрами Cu_{Ga}^0 .

На рис. 16 представлены зависимости поляризационного отношения этого излучения при температуре 2К от величины давления вдоль оси $[001]$ для образцов

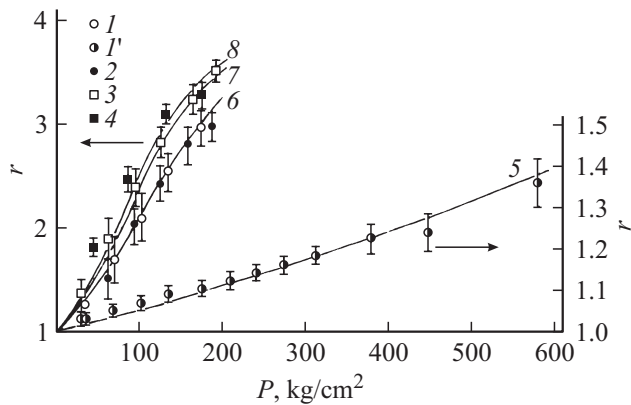


Рис. 16. Зависимость поляризационного отношения фотолюминесценции Cu_{Ga}^0 в p -GaAs от одноосного давления вдоль направления $[001]$ для четырех образцов с различной концентрацией Cu_{Ga}^0 . Точки — эксперимент: $N_T \sim 10^{17}$ (1, 1', 2), $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (3, 4). $T = 2$ (1–4), 77 К (1'). Сплошные кривые (5–8) — расчет согласно (5) и (21): $B_T = -3.15 \text{ эВ}$; $T = 77 \text{ К}$ (5) и 5.5 К (6–8); $y = 0$ (5, 6), 0.35 (7), 0.39 (8).

p -GaAs с различным содержанием центров Cu_{Ga}^0 . Как видно из рисунка, при небольших величинах давления поляризация излучения для образцов с концентрацией $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ превышает поляризацию образцов с концентрацией $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что в соответствии с выражением (5) можно связать с увеличением ε_1 из-за размягчения кристалла.

Для количественного сопоставления с расчетом необходимо иметь в виду, что, как указывалось в разд. 2.7, температура, характеризующая распределение центров по ориентациям при 2 К, отличается от температуры, при которой проведены измерения, и составляет 5–6 К.

С учетом этого обстоятельства экспериментальные зависимости $r(P)$ для образцов с низкой концентрацией Cu при 2 и 77 К хорошо описываются выражениями (5) и (21), если $B_T = -3.15 \text{ эВ}$. При этом поправка на размягчение кристалла в (21) оказывается пренебрежимо малой в силу малости N_T . В то же время для аппроксимации экспериментальных данных для $N_T = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 2 К необходимо использовать (5) и (21) при $B_T = -3.15 \text{ эВ}$ и отвечающем указанной величине N_T и эффективной температуре 5.5–6 К значении параметра $y = 3N_TB_T^2/[2k_0T(C_{11} - C_{12})_0] = 0.355 - 0.39$, что соответствует относительному уменьшению упругого модуля кристалла при нулевом давлении $\Delta(C_{11} - C_{12})/(C_{11} - C_{12})_0 \approx 0.19$.

Хорошее согласие расчетов и эксперимента позволяет предположить, что взаимодействие ян-теллеровских центров не играет существенной роли в наблюдаемом размягчении кристалла. Действительно, полагая, что $E_{JT} = 10 \text{ мэВ}$, $a \approx 0.01 \text{ нм}$, $a_0 = 0.546 \text{ нм}$, $N_T = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $B_T = -3.15 \text{ эВ}$, на основании (24) получим $T_c \approx 0.1 \text{ К}$. Как следует из (23), при эффективной температуре 5.5–6 К поправка на механизм,

связанный с взаимодействием центров Cu_{Ga}^0 в образцах с $N_T = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, мала.

2.9. Оценка параметров адиабатических потенциалов

В соответствии с моделью АП, переориентация комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0 + 4\text{As}$ связана с преодолением барьера между его возможными конфигурациями и вероятность этого процесса при низких температурах должна сильно зависеть от высоты и ширины барьера, которые изменяются при одноосной деформации кристалла. Поскольку константа деформационного потенциала B_T известна, это позволяет оценить параметры, определяющие АП центра, из зависимости характеристического времени переориентации при температуре 2 К от деформации ε_1 (рис. 10).

Процесс изменения направления выделенной оси центра, т.е. переход из одного минимума АП в другой, может быть термоактивационным или туннельным. Расчеты [17] показывают, что при $B_T = -3.1 \text{ эВ}$ термоактивационный механизм при температуре 2 К приводит к значительно более резкому падению τ с увеличением ε_1 , чем наблюдается экспериментально. Поэтому можно считать, что переориентация связана только с туннельными переходами. Частота этих переходов τ^{-1} в одномерном случае описывается выражением:

$$\tau^{-1} = \nu_0 \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_l \sqrt{2[W_-(x) - W_-^*(\rho_0) - E_0]} M dx \right\}, \quad (25)$$

где l — путь туннельного перехода, E_0 — энергия нулевых колебаний системы, $W_-(\rho_0)$ — энергия минимума АП для конфигурации, из которой происходит переход, ν_0 — частота соударений системы со стенкой потенциальной ямы, M — масса туннелирующих атомов. При $\varepsilon_1 \neq 0$ выражение (25) справедливо для переходов из конфигурации с большей энергией, x — координата вдоль пути l .

В рассматриваемой ситуации движение системы происходит в плоскости Q_2, Q_3 и, следовательно, туннелирование может осуществляться вдоль различных путей l . Однако в силу экспоненциального характера (25) можно ограничиться путями, для которых интеграл в (25) минимален. Так как в АП, описываемых выражением (3), как показывают расчеты, минимальная высота барьера находится в точке (Q_2, Q_3) , близкой к кратчайшему пути туннелирования, именно близкие к этому пути траектории и определяют частоту переходов.

При аппроксимации экспериментальной кривой $\tau = \tau(\varepsilon_1)$ выражением (25) необходимые для вычисления $W_-(Q_2, Q_3)$ параметры K, B_1 и B_2 подбирались, а величины ν_0 и M задавались. Интервал используемых значений ν_0 составлял $10^{10} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Верхний предел этого интервала соответствует максимальной энергии фонона ян-теллеровской E -моды колебаний $\sim 4.1 \text{ мэВ}$. Нижний предел интервала учитывает возможное умень-

шение предэкспоненциального множителя в (25) по сравнению с частотой колебаний системы. Изменение величины ν_0 в приведенном выше диапазоне слабо изменяет значения параметров K , B_1 и B_2 , описывающих экспериментальную кривую $\tau = \tau(\varepsilon_1)$.

Поскольку анализ результатов пьезоспектроскопических экспериментов позволил оценить примерную величину E_{JT} и установить, что обменным взаимодействием дырок можно пренебречь, диапазон для выбора этих величин при аппроксимации был относительно узок и при заданных значениях E_{JT} , ν_0 , M подбирались только B_2 и K , а величина B_1 определялась из соотношения (2). Энергия, связанная с нулевыми колебаниями атомов в двух ветвях E -моды, вычислялась по формуле

$$E_0 \approx \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{K - |2B_2|}{M}} \left(1 + \sqrt{\frac{9|B_2|}{K - |B_2|}} \right), \quad (26)$$

справедливой при условии $E_0, \Delta \ll E_{JT}$.

Масса колеблющейся и туннелирующей системы атомов M в простейшем случае, принимающем во внимание только ближайшее окружение Cu_{Ga}^0 , равна массе четырех атомов As ($4M_{\text{As}}$). При этом все параметры, определяющие АП центра, имеют простой физический смысл, а величина ρ_0 описывает смещение положения четырех атомов As из узлов решетки [4]. Такой подход игнорирует влияние смещения атомов решетки, находящихся за пределами первой координационной сферы кристалла. Эффективный учет этого влияния может увеличить M . Однако смещение атомов кристалла быстро падает с увеличением расстояния от точечного источника деформации. В частности, в случае центра As в Si смещение атомов Si, ближайших к деформированному примесному комплексу, не превышало 10% от смещения атомов самого комплекса [45]. Такое же соотношение смещений атомов предполагалось и для А-центра в Si [46]. Относительная малость смещений атомов кристалла вне комплекса примесь + (ближайшее окружение) приводит к тому, что эффективная масса M не сильно превышает массу 4 ближайших атомов примеси. Для оценки возможного изменения параметров АП, связанного с этим увеличением, аппроксимация экспериментальных данных была проведена как при $M = 4M_{\text{As}}$, так и при $M = 8M_{\text{As}}$.

Как показали вычисления [17], основанные на описанной выше процедуре, в рассматриваемой модели невозможно получить согласие расчетной и экспериментальной зависимостей $\tau(\varepsilon_1)$ при $E_{JT} \leq 10$ мэВ. При этом оказывается, что с ростом величины давления, т.е. с увеличением $|\varepsilon_1|$, τ падает быстрее, чем наблюдается экспериментально. Причиной подобного резкого уменьшения τ является малая величина барьера для туннелирования, которая не может превышать $E_{JT} - E_0$, и следующая из этого обстоятельства большая длина оптимального пути туннелирования, необходимая для обеспечения совпадения расчетной величины $\tau(\varepsilon_1 = 0)$ с экспериментальной.

Таблица 1. Параметры адиабатических потенциалов комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0 + 4\text{As}$, удовлетворяющие экспериментальной зависимости $\tau = \tau(\varepsilon_1)$ при $M = 4M_{\text{As}}$

E_{JT} , мэВ	$ B_1 $, 10^6 эВ/см	$ B_2 $, 10^{15} эВ/см ²	K , 10^{15} эВ/см ²	ρ_0 , Å	E_0 , мэВ	Δ , мэВ
12	4.4	1.6	5.0	0.37	2.3	0
16	6.4	2.0	6.9	0.33	2.8	0

Если $E_{JT} > 10$ мэВ, то согласие расчета и эксперимента может быть достигнуто при различных значениях E_{JT} . Однако большая величина E_{JT} вызывает необходимость увеличения абсолютного значения константы деформационного потенциала D_T , требующегося для подавления эффекта Яна–Теллера, наблюдающегося при давлении вдоль оси [111] (см. разд. 2.4). Согласно оценкам (см. разд. 2.7), константа D_T должна лежать в диапазоне $-(7-9)$ эВ. Из соотношений (6) и (7), можно получить, что

$$D_T = -C_{44} \frac{9\sqrt{3}}{2P_0} \frac{B_1^2}{K} \eta^{3/2} \left[1 - \frac{4\Delta^2 K^2}{9B_1^4 \eta^3} \right]^{1/2}, \quad (27)$$

где экспериментально определенная величина давления P_0 , соответствующая началу резкого сужения полосы фотолюминесценции (или окончанию „скачка“ в положении ее пика), составляет ~ 4.5 т/см² (рис. 7, а). Подставляя в (27) указанное значение P_0 и величины параметров, полученных при аппроксимации кривой $\tau(\varepsilon_1)$, можно показать, что указанному критерию удовлетворяют значения E_{JT} не выше 16 мэВ. Учет небольшого обменного взаимодействия дырок не изменяет эту предельную величину [17].

Некоторые наборы значений параметров, удовлетворяющих экспериментальной зависимости $\tau(\varepsilon_1)$, представлены в табл. 1. Величина ρ_0 , согласно выбору обобщенных координат [3], соответствует в 2 раза меньшему смещению равновесного положения каждого из атомов As в комплексе $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0 + 4\text{As}$ из узлов неискаженной решетки. Такая величина смещения представляется разумной и близка к наблюдавшейся для других ян-теллеровских центров в кубических кристаллах [47]. Полученные при аппроксимации значения K близки к определенным другим методом [17].

Вычисления, проведенные при $M = 8M_{\text{As}}$, показали, что согласие расчета и эксперимента достигается при уменьшении ρ_0 в ~ 1.5 раза, высота барьера для туннелирования при этом изменялась мало [17]. Следовательно, небольшое увеличение эффективной массы туннелирования за счет учета влияния атомов второй и следующих координационных сфер может несколько уменьшить ρ_0 .

Таким образом, феноменологическая модель комплекса $\text{Cu}_{\text{Ga}}^0 + 4\text{As}$, симметрия которого становится тетрагональной из-за статического при низких температурах эффекта Яна–Теллера, вызванного взаимодействием

двух локализованных на комплексе дырок с E -модой неполносимметричных колебаний, хорошо описывает все исследованные свойства этого центра в GaAs. Адиабатические потенциалы комплекса в этой модели в простейшем случае должны учитывать линейный и квадратичный члены указанного взаимодействия и характеризуются энергией ян-теллеровской стабилизации, лежащей в диапазоне 11–16 мэВ, и сравнимым с этой величиной значением высоты потенциального барьера, разделяющего эквивалентные конфигурации комплекса (~ 10 мэВ). Смещение атомов As из узлов неискаженной решетки лежит в диапазоне 0.1–0.2 Å. Основное состояние дырок, локализованных на центре, соответствует проекции $\pm 1/2$ полного момента $3/2$ каждой дырки на выделенную ось примесного комплекса. Обменным взаимодействием дырок можно пренебречь по сравнению с ян-теллеровским взаимодействием.

3. Акцепторные центры Ag_{Ga} и Au_{Ga}

3.1. Акцепторный центр Ag_{Ga}

Подобие структуры двух внешних электронных оболочек атомов элементов I группы Cu, Ag и Au (соответственно $3d^{10}4s^1$, $4d^{10}5s^1$ и $5d^{10}6s^1$) позволяет ожидать, что также подобными окажутся строение и свойства акцепторов, вводимых этими атомами в GaAs.

С присутствием в GaAs центра Ag_{Ga} связывается появление глубокого акцепторного уровня, лежащего на ~ 0.23 эВ выше потолка валентной зоны, излучательный захват электронов на который дает широкую почти бесструктурную полосу люминесценции в области энергий фотонов 1.17–1.30 эВ [48–51]. Согласно анализу, проведенному в работе [51], форма этой полосы определяется сильным взаимодействием с продольными оптическими (LO) и поперечными акустическими (ТА) фононами, приводящим к тому, что энергия бесфононных переходов (1.282 эВ) не совпадает с положением максимума излучения.

Исследование этой люминесценции в случае ее возбуждения генерацией электронно-дырочных пар светом из собственной полосы поглощения GaAs при температуре 2 К и одноосных давлениях было проведено в работе [52]. На рис. 17 представлено спектральное распределение интенсивности и поляризационного отношения фотолюминесценции Ag_{Ga} . На рис. 18 показаны зависимости поляризационного отношения и положения максимума спектра излучения от величины давления. Относительно большая погрешность в экспериментальном определении положения максимума спектра вызвано существованием в исследуемом спектре вблизи максимума плато, связанного с сильным взаимодействием с LO- и ТА-фононами.

Представленные данные показывают, что поведение фотолюминесценции Ag_{Ga} при одноосных давлениях в ряде аспектов качественно подобно поведению фотолюминесценции Cu_{Ga}^0 . Видно, что при давлении вдоль

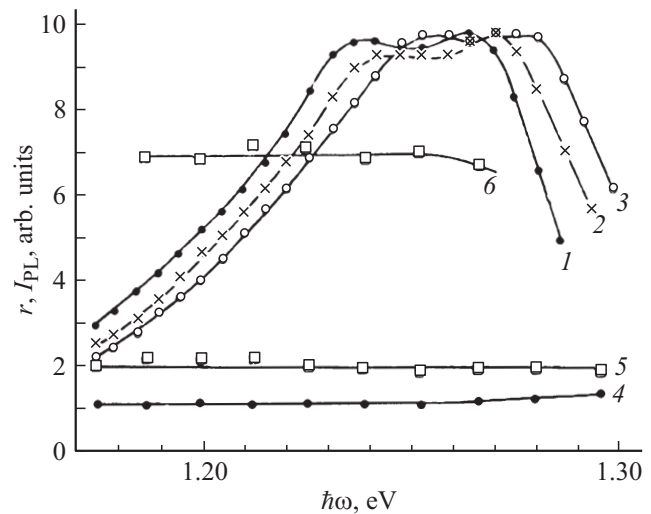


Рис. 17. Спектральные распределения интенсивности I_{PL} (1–3) и поляризационного отношения r (4–6) фотолюминесценции Ag_{Ga} при различных одноосных давлениях P и $T = 2$ К. (1–3) — $P \parallel [111]$, $P = 0$ (1), 2.7 (2), 5.6 кбар (3). 4 — $P \parallel [111]$, 5.6 кбар; 5 — $P \parallel [001]$, 0.24 кбар; 6 — $P \parallel [001]$, 8.5 кбар.

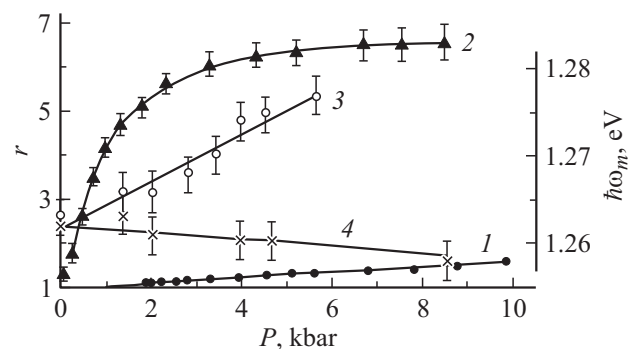


Рис. 18. Зависимости поляризационного отношения r при $\hbar\omega = 1.25$ эВ (1, 2) и положения максимума фотолюминесценции Ag_{Ga} $\hbar\omega_m$ (3, 4) от давления. $T = 2$ К. 1, 3 — $P \parallel [111]$; 2, 4 — $P \parallel [001]$.

направления [001] излучение Ag_{Ga} сильно поляризуется, как и излучение Cu_{Ga}^0 . Интегральное поляризационное отношение излучения в области насыщения достигает величины $r = 6–7$, что заметно превосходит величину r для Cu_{Ga}^0 . При давлении вдоль направления [111] излучение остается практически неполяризованным до давления ~ 2 кбар и слабо поляризуется при дальнейшем возрастании давления во всем исследованном интервале значений давления до 10 кбар. Относительно быстрого возрастания поляризации до величин, равных поляризации при давлениях вдоль направления [001], как в случае Cu_{Ga}^0 при $P > 2$ кбар, не наблюдается. Также при давлении вдоль оси [111] не было обнаружено какого-либо сужения или изменения формы полосы излучения и „скачка“ в положении максимума спектра излучения. Все это говорит о том, что подавления

эффекта Яна–Теллера для центра Ag_{Ga} не наблюдается вплоть до давлений 10 кбар. Как и для Cu_{Ga}^0 , смещение спектра излучения при давлении вдоль оси [111] по абсолютной величине значительно, а при давлении вдоль оси [001] малое. Отличие от Cu_{Ga}^0 при этом состоит в том, что смещение при давлении по оси [001] имеет противоположный знак.

Перечисленные характерные черты пьезоспектроскопического поведения излучения Ag_{Ga} непротиворечиво могут быть объяснены в той же модели ян-теллеровского центра, которая применялась для Cu_{Ga}^0 . Отличия, отмеченные выше, легко могут быть связаны с различием параметров модели, которое вполне естественно. Так, более высокая величина r в области насыщения зависимости $r(P)$ может определяться тем, что ян-теллеровское расщепление уровней для Ag_{Ga} сравнимо с величиной спин-орбитального расщепления, что должно привести к изменению волновых функций дырок, локализованных на центре в основном состоянии, и к увеличению поляризации фотолюминесценции при полном выстраивании центров. С большой величиной ян-теллеровского взаимодействия и, следовательно, энергии ян-теллеровской стабилизации может быть связано и отсутствие подавления эффекта Яна–Теллера одноосным давлением вдоль направления [111] вплоть до 10 кбар. Противоположный знак смещения положения максимума спектра излучения с увеличением давления вдоль оси [001] объясняется небольшим изменением величин разностей деформационных потенциалов $A_T - a_T$ и $B_T - b_T$, определяющих это смещение. Величина $A_T - a_T$ может быть вычислена из данных по сдвигу спектра фотолюминесценции Ag_{Ga} при гидростатическом давлении [51]. Поскольку этот сдвиг, равный (0.5 ± 0.2) мэВ/кбар [51], определяется изменением энергий начального и конечного состояний, его величина связана с деформационными потенциалами соотношением (13), из которого следует, что $A_T - a_T = -(8.5 \pm 0.2)$ эВ. С другой стороны, для давления по оси [001] справедливо соотношение (14), подставляя в которое данные эксперимента и значение $A_T - a_T$, имеем $B_T - b_T = -(2.7 \pm 0.3)$ эВ. Отметим, что значение B_T , как и для Cu_{Ga} , по абсолютной величине превышает соответствующий параметр для мелкого акцептора в GaAs, что является косвенным подтверждением связывания центром Ag_{Ga} в излучающем состоянии двух дырок.

3.2. Акцепторный центр Au_{Ga}

Как показали электрические измерения [49,50], легирование арсенида галлия Au приводит к появлению акцепторного уровня, лежащего на ~ 0.4 эВ выше вершины валентной зоны. С другой стороны, исследования фотолюминесценции GaAs:Au в случае генерации электронно-дырочных пар излучением из полосы собственного поглощения арсенида галлия [53] обнаружили, что с примесью Au в этом материале связана широкая бесструктурная полоса излучения с максимумом при энергии фотонов $\hbar\omega_m \approx 1.07$ эВ (рис. 19). Определенная

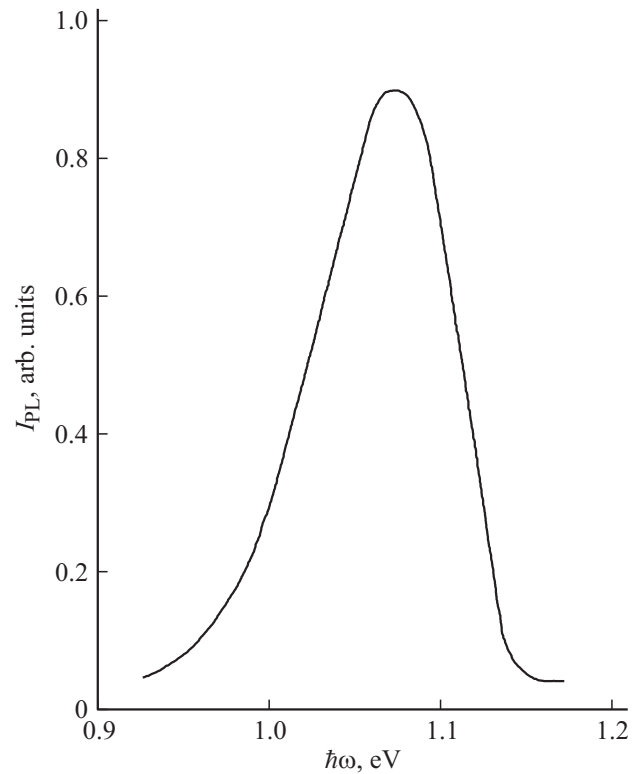


Рис. 19. Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции I_{PL} , связанной с Au в GaAs:Au. $T \approx 2$ К.

методом моментов в приближении нулевой температуры (см., например, [54]) энергия фотонов для бесфонной линии излучения в этой полосе составляет ~ 1.12 эВ [53], что позволяет связать полосу с излучательным захватом электронов из зоны проводимости на акцепторный уровень Au, наблюдавшийся в электрических измерениях.

Исследования при одноосных давлениях и температуре 77 К выявили резкую анизотропию влияния давления на поляризацию полосы (рис. 20) и положение ее максимума (рис. 21), подобную анизотропию, наблюдающейся для полосы Ag_{Ga} . Поэтому исследуемый центр в состоянии до захвата электрона может быть идентифицирован как акцептор Au_{Ga}^0 , который так же, как центры Cu_{Ga}^0 и Ag_{Ga}^0 , из-за взаимодействия локализованных на нем дырок с E -модой колебаний имеет пониженную тетрагональную симметрию D_{2d} и может при температуре 77 К переориентироваться. Величина поляризационного отношения r превышает 4, как и для Ag_{Ga}^0 , вследствие смешивания ян-теллеровским взаимодействием дырочных состояний, расщепившихся из-за спин-орбитального взаимодействия.

Вместе с тем поляризация полосы фотолюминесценции Au_{Ga}^0 при температурах жидкого гелия, хотя и растет с ростом давления при $\mathbf{P} \parallel [001]$, оказывается все же значительно ниже, чем при 77 К вплоть до $P = 9$ кбар (рис. 22). Это может указывать на отсутствие полного равновесного выстраивания центров при температурах

ниже 77 К. Подобное „замораживание“ ориентации ян-теллеровского центра возможно, если высота и ширина потенциального барьера между различными ориентациями центра сравнительно велики. Последнее весьма вероятно, поскольку подмешивание в основное состояние дырок возбужденных состояний Γ_7 -симметрии ян-теллеровским взаимодействием в Au_{Ga}^0 больше, чем в Ag_{Ga}^0 , о чем говорит несколько бóльшая поляризация излучения в насыщении при 77 К. Особенности пьезоспектроскопического поведения фотолюминесценции в этом случае рассмотрены в следующем разделе.

Зависимость $\hbar\omega_m(P)$ при $\mathbf{P} \parallel [111]$ дает возможность оценить разность $A_T - a_T$, пренебрегая изменением $\hbar\omega_m$

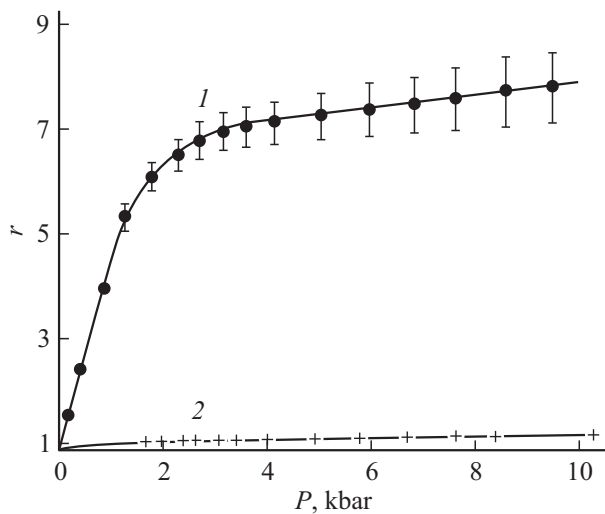


Рис. 20. Зависимость поляризационного отношения излучения, измеренного вблизи максимума полосы Au, от величины давления. $T = 77$ К. 1 — $\mathbf{P} \parallel [001]$, 2 — $\mathbf{P} \parallel [111]$.

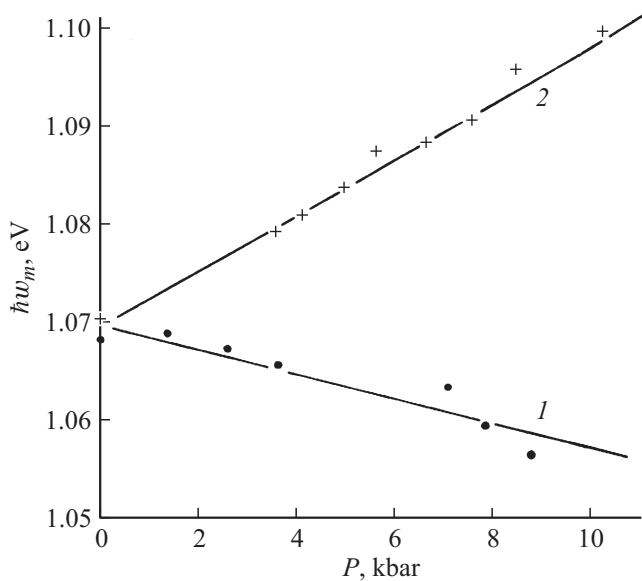


Рис. 21. Зависимость положения максимума полосы фотолюминесценции центра Au от величины давления. $T = 77$ К. 1 — $\mathbf{P} \parallel [001]$, 2 — $\mathbf{P} \parallel [111]$.

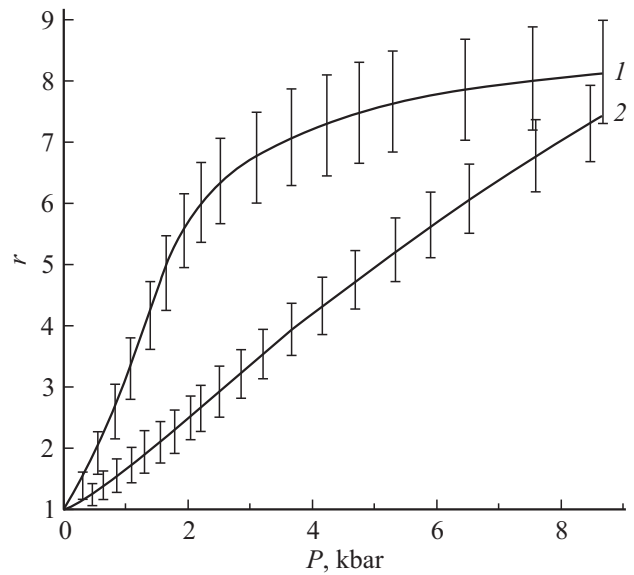


Рис. 22. Сравнение зависимостей интегрального поляризационного отношения фотолюминесценции центров Au_{Ga}^0 от давления вдоль оси $[001]$ при температурах 77 К (1) и 2 К (2): усредненные измерения для нескольких образцов.

из-за деформации ϵ_3 . Действительно, как следует из модели центра (см. выражение (3)) в случае давления вдоль оси $[111]$ при $P \ll P_0$ сдвиг энергии минимумов АП (т.е. при $\rho = \rho_0$) из-за члена $D_T \epsilon_3$ мал по сравнению с изменением энергии $\sqrt{3}D_T \epsilon_3$ в точке $\rho = 0$. Тогда при $D_T \epsilon_3 \ll E_{JT}$

$$\hbar\omega_m(P) \lesssim \hbar\omega_m(0) - \frac{A_T - a_T}{C_{11} + 2C_{12}} P. \quad (28)$$

Подставляя в это соотношение экспериментальные данные (рис. 21), получим $A_T - a_T \lesssim -7$ эВ.

Поскольку зависимость $\hbar\omega_m(P)$ при $\mathbf{P} \parallel [001]$ в пределах погрешностей эксперимента линейна, можно предположить, что смешивание состояний дырок не слишком велико и энергия основного состояния локализованных дырок по-прежнему почти линейно изменяется с изменением давления вдоль оси $[001]$. Тогда для оценки $B_T - b_T$ можно использовать соотношение (14), что дает $B_T - b_T \lesssim -2.7$ эВ.

3.3. Особенности поведения фотолюминесценции тетрагонального ян-теллеровского центра, замороженного при низкой температуре, в случае давления вдоль оси $[001]$

Если переориентация тетрагональных центров в кубическом кристалле невозможна, одноосное давление вдоль направления $[001]$ должно привести к расщеплению полосы его излучения на две составляющие, соответствующие центрам, выделенная ось которых параллельна и перпендикулярна оси давления [6,7]. Поскольку, как следует из данных при температуре 77 К (рис. 20), излучение каждого центра Au_{Ga}^0 сильно по-

ляризовано относительно его выделенной оси, расщепившиеся полосы должны иметь различающуюся линейную поляризацию относительно оси давления. В случае широкой полосы фотолюминесценции ее расщепление может быть незаметным, но поляризация должна быть различной при разных энергиях фотонов внутри этой полосы. При этом, так как концентрации центров N_X , N_Y и N_Z , ориентированных соответственно вдоль осей [100], [010] и [001], равны, интегральное поляризационное отношение полосы излучения r должно оставаться равным 1. Однако изменение ориентации „замороженного“ центра может происходить в процессе рекомбинации через него электронно-дырочной пары (см. разд. 2.5). Такая переориентация является следствием того, что непосредственно после захвата дырки, переводящего центр снова в излучающее состояние, центр оказывается в возбужденном состоянии, релаксация из которого может происходить в любой из минимумов АП, соответствующих различным ориентациям центра. В результате после последовательных захватов электрона и дырки центр может изменить свою ориентацию в исходном излучающем состоянии.

При давлении вдоль оси [001] эквивалентность минимумов АП нарушается и при релаксации возбуждения более вероятным может оказаться переход из возбужденного состояния в наиболее низкоэнергетический минимум АП. Это приведет к частичному выстраиванию центров ($N_Z > N_X = N_Y$) и увеличению r по сравнению с 1.

С повышением температуры замороженный при низких температурах центр приобретает дополнительную возможность изменять свою ориентацию путем обычного термоактивационного преодоления потенциального барьера между различными конфигурациями. Таким образом, в некотором диапазоне температур в условиях рекомбинации следует учитывать оба механизма переориентации. Пусть τ — характеристическое время для термоактивационного механизма переориентации, а τ_a — среднее время, которое центр проводит в нейтральном состоянии между двумя последовательными актами рекомбинации через этот центр. (Поскольку так же, как и в случае Cu_{Ga} , при рекомбинации захват дырки происходит на отрицательно заряженный центр Au_{Ga}^- , можно предположить, что основную часть времени между актами рекомбинации центр проводит в нейтральном состоянии). Тогда, рассматривая приведенные в разд. 2.5 скорости изменения N_X , N_Y и N_Z после включения в момент времени $t = 0$ света, генерирующего электронно-дырочные пары, получим [55]

$$N_Z(t) = N_T \frac{N_{Z0}/N_T + A\tau/\tau_a}{1 + \tau/\tau_a} + \left[N_{ZH} - N_T \frac{N_{Z0}/N_T + A\tau/\tau_a}{1 + \tau/\tau_a} \right] \exp \left[- \left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_a} \right) t \right]. \quad (29)$$

Здесь N_{ZH} — концентрация центров, ориентированных вдоль оси [001] при $t = 0$, N_{Z0} — концентрация центров,

ориентированных вдоль оси [001] в условиях термического равновесия, A — относительная вероятность того, что ставший нейтральным после захвата дырки центр окажется непосредственно после релаксации возбуждения в состоянии, ориентированном вдоль оси [001],

$$N_{Z0} = N_T \left\{ \left[1 + 2 \exp \left(- \frac{\Delta W}{k_0 T} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (30)$$

где ΔW — разница в энергии минимумов нижнего листа АП нейтрального центра, возникающая из-за давления вдоль оси [001],

$$\Delta W \approx \frac{3}{2} B_T \varepsilon_1 = - \frac{3 B_T P}{2(C_{11} - C_{12})}. \quad (31)$$

Из выражения (29) следует, что характеристическое время выстраивания центров в условиях рекомбинации не может быть больше среднего времени между актами рекомбинации через отдельный центр. Поэтому даже при низких температурах стационарная степень выстраивания центров при наблюдении фотолюминесценции устанавливается сравнительно быстро. При этом стационарная величина концентрации центров, выстроенных вдоль оси давления, есть

$$N_Z(\infty) = N_T \frac{N_{Z0}/N_T + A\tau/\tau_a}{1 + \tau/\tau_a}. \quad (32)$$

Если $\tau \gg \tau_a$ (замороженный центр)

$$N_Z(\infty) = AN_T, \quad (32a)$$

а при $\tau \ll \tau_a$

$$N_Z(\infty) = N_{Z0}. \quad (32b)$$

Если $P = 0$, все ориентации центра эквивалентны и равновероятны, т.е. $A = 1/3$, $N_{Z0}/N_T = 1/3$ и из (32) следует, что

$$N_Z(\infty)/N_T = 1/3$$

при любом соотношении между τ и τ_a .

Рассмотрим теперь изменение с давлением характеристик фотолюминесценции рассматриваемых центров. Как известно, излучение тетрагонального центра может быть представлено суперпозицией излучений линейного осциллятора, параллельного выделенной оси центра, и ротатора, лежащего в плоскости, перпендикулярной этой оси [6,7]. Обозначим через $I_0(\hbar\omega)$ — интенсивность излучения ротатора в любом из направлений в его плоскости, а через $r_0 I_0(\hbar\omega)$ — интенсивность излучения осциллятора в направлении, перпендикулярном его оси. Если форма полосы излучения и r_0 не меняются с давлением, то изменение характеристик полосы излучения всех центров при $\mathbf{P} \parallel [001]$ определяется только изменением N_Z и энергетическим сдвигом относительно дна зоны проводимости уровней центров с различной ориентацией выделенной оси. Таким образом, для стационарных полос излучения, распространяющегося перпендикулярно оси \mathbf{P} с электрическим вектором, параллельным

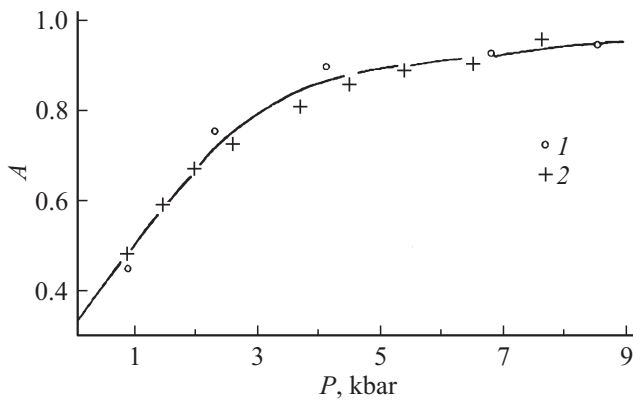


Рис. 23. Зависимость вероятности A рекомбинационно-стимулированного выстраивания центров от величины давления вдоль оси $[001]$. 1 — результаты аппроксимации спектров I_{\perp} , 2 — результаты расчетов из зависимости $r(P)$.

и перпендикулярным направлению давления, $I_{\parallel}(\hbar\omega)$ и $I_{\perp}(\hbar\omega)$ соответственно, справедливы соотношения [55]

$$I_{\parallel}(\hbar\omega) = I'_{\parallel}(\hbar\omega) + I''_{\parallel}(\hbar\omega) = N_Z(\infty)r_0I_0(\hbar\omega - \Delta\hbar\omega) + [N_T - N_Z(\infty)]I_0(\hbar\omega - \Delta\hbar\omega - \Delta W), \quad (33)$$

$$I_{\perp}(\hbar\omega) = I'_{\perp}(\hbar\omega) + I''_{\perp}(\hbar\omega) = N_Z(\infty)I_0(\hbar\omega - \Delta\hbar\omega) + 0.5(r_0 + 1)[N_T - N_Z(\infty)]I_0(\hbar\omega - \Delta\hbar\omega - \Delta W). \quad (34)$$

Здесь $\Delta\hbar\omega$ — сдвиг с давлением полосы фотолюминесценции, связанной только с первой группой центров, ориентированных вдоль оси $[001]$ (Z), $I'_{\parallel}(\hbar\omega)$ и $I'_{\perp}(\hbar\omega)$ — составляющие излучения этих центров, $I''_{\parallel}(\hbar\omega)$ и $I''_{\perp}(\hbar\omega)$ — составляющие излучения второй группы центров, ориентированных вдоль осей $[100]$ и $[010]$.

Интегрируя равенства (33) и (34) по спектру и подставляя в результат (32), получим, что интегральное поляризационное отношение в стационарном состоянии равно

$$r = \frac{2(r_0 - 1)N_Z(\infty)/N_T + 1}{r_0 + 1 - (r_0 - 1)N_Z(\infty)/N_T} = 2 \frac{1 + (r_0 - 1)(N_{Z0}/N_T + A\tau/\tau_a)(1 + \tau/\tau_a)^{-1}}{r_0 + 1 - (r_0 - 1)(N_{Z0}/N_T + A\tau/\tau_a)(1 + \tau/\tau_a)^{-1}}. \quad (35)$$

Для определения интенсивности излучения и интегрального поляризационного отношения в моменты времени t , когда стационарное состояние еще не установилось, в выражениях (33)–(35) $N_Z(\infty)$ надо заменить на $N_Z(t)$. В области низких температур, где $\tau \gg \tau_a$,

$$r = 2 \frac{1 + (r_0 - 1)A}{(r_0 + 1) - (r_0 - 1)A}. \quad (36)$$

Используя это соотношение и измеренную при температуре ~ 2 К зависимость $r(P)$ (рис. 22), можно

получить зависимость A от величины давления вдоль оси $[001]$ (рис. 23).

Проанализируем теперь с помощью соотношений (33), (34) экспериментальные спектры фотолюминесценции при ~ 2 и 77 К (рис. 24). Как видно из соотношений (33), (34), в среднем относительный вклад отдельного центра второй группы в $I_{\perp}(\hbar\omega)$ в $0.5r_0(r_0 + 1)$ раз больше, чем их относительный вклад в $I_{\parallel}(\hbar\omega)$. При $r_0 = 8$ эта величина составляет 36, и в то же время спектр излучения от этой группы центров сдвинут на ΔW . Это вызывает заметное расщепление компонент фотолюминесценции с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным направлению $[001]$, при давлении, причем величина расщепления при температуре ~ 2 К больше, чем при 77 К, поскольку в последнем случае концентрация центров второй группы меньше (рис. 24).

Заметный относительный вклад в спектр $I_{\perp}(\hbar\omega)$ при 2 К центров второй группы позволяет аппроксимировать экспериментальный спектр выражением (34), определить относительное число центров второй группы $[N_T - N_Z(\infty)]/N_T$ и смещение ΔW их полосы фотолюминесценции относительно полосы излучения центров первой группы. При этом в качестве $I_0(\hbar\omega)$ (в относительных единицах) можно использовать спектр фотолюминесценции при $P = 0$ (рис. 24), а величину $r_0 = 8$ можно получить из зависимости $r(P)$ при достаточно высоких температурах и давлениях, когда все центры полностью выстроены (рис. 22). Пример такой аппроксимации показан на рис. 24. Полученные при этом величины $\Delta W(P)$ согласно выражению (31) дают значение константы деформационного потенциала $B_T = -(3.4 \pm 0.6)$ эВ, а величины относительного количества центров второй группы, которые при температуре 2 К (при $\tau \gg \tau_a$) согласно выражению (32а) равны $1 - A$, позволяют определить зависимость $A(P)$. Эта зависимость показана на рис. 23 и хорошо согласуется с зависимостью, полученной из измерений поляризационного отношения.

Подобная процедура анализа спектров при 77 К показывает, что даже при $P = 4.1$ кбар вклад второй группы центров в $I_{\perp}(\hbar\omega)$ заметен (рис. 24) и, следовательно, небольшое увеличение r при $P > 4.1$ кбар (рис. 22) может быть связано с уменьшением этого вклада.

Температурные зависимости интегральной поляризации фотолюминесценции при различных давлениях вдоль оси $[001]$ показаны на рис. 25. При относительно небольших давлениях в области температур до ~ 25 К r изменяется слабо, что свидетельствует о неэффективности процесса термоактивационной переориентации центров по сравнению с рекомбинационно-стимулированным процессом ($\tau \gg \tau_a$). Быстрое увеличение r с температурой выше 25 К связано с проявлением термоактивационной переориентации ($\tau \gg \tau_a$), а уменьшение r при дальнейшем возрастании температуры, когда $\tau \ll \tau_a$ и членами, содержащими A в (35), можно пренебречь, определяется уменьшением равновес-

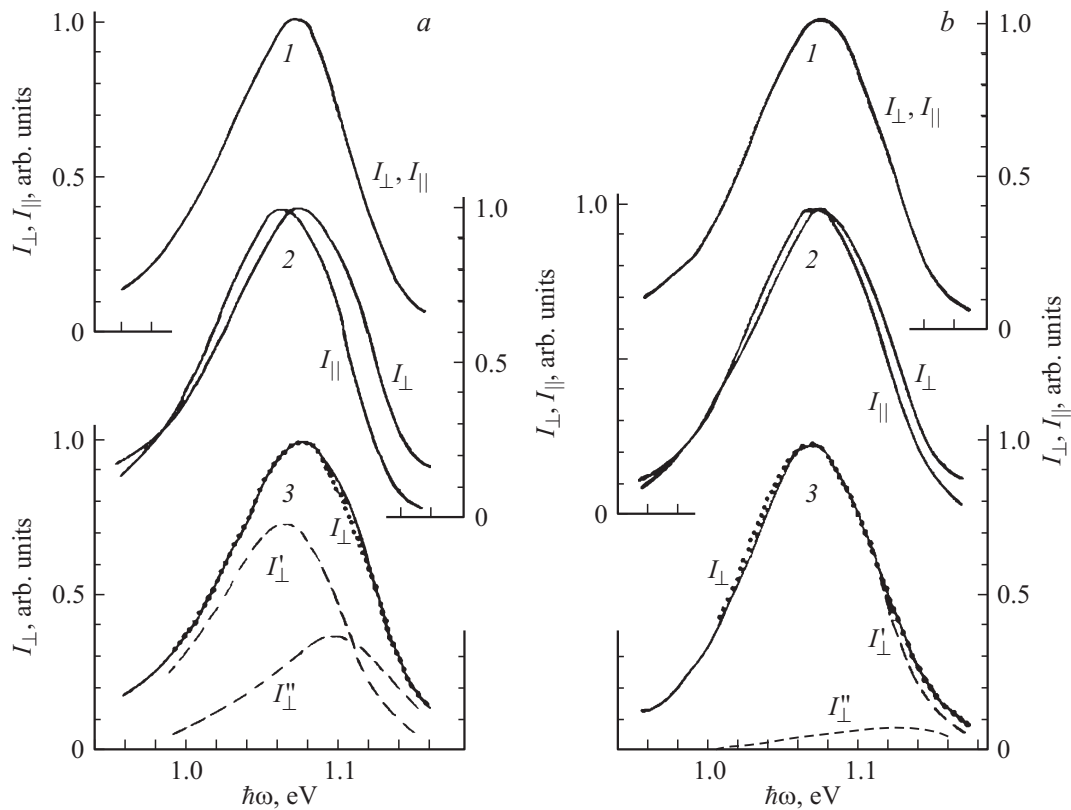


Рис. 24. Спектры компонент фотолюминесценции, поляризованных параллельно (I_{\parallel}) и перпендикулярно (I_{\perp}) оси давления [001] при температурах ~ 2 (a) и 77 К (b). Сплошные линии — эксперимент, точечные и штриховые — расчет. Давление, кбар: 1 — 0; 2, 3 — 4.1. Расчет выполнен для значений $\Delta W = 34.3$ мэВ и $[N_T - N_Z(\infty)]/N_T = 0.1$ при ~ 2 К. Величина $[N_T - N_Z(\infty)]/N_T$ при 77 К вычислялась по формулам (30) и (326).

ной степени выстраивания центров в соответствии с соотношением (30).

Анализируя кинетику установления равновесной заселенности первой группы конфигураций центра только в результате термоактивационного процесса, можно получить следующую зависимость τ от температуры:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{V}{k_0T}\right) \left[1 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta W}{k_0T}\right)\right]^{-1}, \quad (37)$$

где V — высота энергетического барьера для перехода центров из состояния с ориентацией вдоль осей X и Y в состояние с ориентацией вдоль оси Z . Тогда, в согласии с приведенными выше представлениями, можно аппроксимировать экспериментальные зависимости $r(T)$ выражением (35) с учетом (30), (31) и (37).

Удовлетворительная аппроксимация экспериментальных зависимостей достигалась при $B_T = -4$ эВ, $\tau_0/\tau_a = 10^{-4} - 10^{-6}$. Величина V при низких давлениях составляла (35 ± 7) мэВ и падала с повышением давления. Пример аппроксимации показан на рис. 25.

Полученное значение B_T в пределах погрешности определения совпадает с величиной (3.4 ± 0.6) эВ, следующей из анализа спектров фотолюминесценции при давлении. Это, а также хорошее согласие друг с другом

величин параметра $A(P)$, определенных из данных двух независимых экспериментов, свидетельствует о применимости рассматриваемой модели центра и показывает, что упрощающие предположения о независимости r_0 от энергии фотонов и величины давления не вносят существенных ошибок в исследованной области давлений.

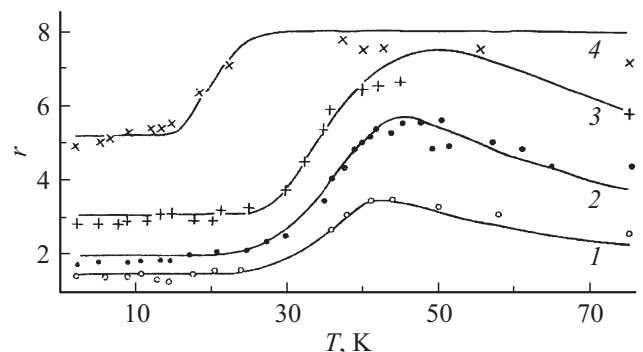


Рис. 25. Зависимости интегрального поляризационного отношения при различных величинах давления вдоль оси [001] от температуры. Точки — эксперимент; P , кбар: 1 — 0.84, 2 — 1.45, 3 — 2.58; 4 — 5.36. Линии — расчет при $B_T = 4$ эВ, $\tau_0/\tau_a = 10^{-5}$; A и V , мэВ: 1 — 0.48 и 35, 2 — 0.59 и 34.5, 3 — 0.73 и 33, 4 — 0.89 и 19.5.

Оценка среднего времени между актами рекомбинации через центр Au_{Ga}^0 в описываемых экспериментах показывает, что величина τ_a лежит в диапазоне $10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ с [55]. Поэтому достижение стационарной степени заполнения различных конфигураций центра в соответствии с выражением (29) при рекомбинации в условиях низких температур происходит достаточно быстро. Из приведенной оценки τ_a также следует, что соответствующее экспериментальным зависимостям $r(T)$ значение τ_0 должно находиться в интервале $2 \cdot 10^{-8} - 10^{-11}$ с.

3.4. Влияние смешивания электронных состояний на адиабатические потенциалы и свойства ян-теллеровских центров

Анализ причин большой величины поляризационного отношения фотолюминесценции центров Ag и Au качественно может быть проведен на основе рассмотрения структуры волновых функций дырок в излучающем состоянии этих акцепторов [56].

Для простоты можно пренебрегать обменным взаимодействием двух дырок, которое, как показывают оценки и результаты исследования Cu_{Ga}^0 , мало по сравнению с ян-теллеровским взаимодействием, и считать, что взаимодействие дырок в исходном состоянии (до смешивания) с ян-теллеровской E -модой колебаний линейно.

Тогда состояния двойного акцептора описываются одночастичными волновыми функциями дырок. Исходная симметрия примеси замещения — кубическая. В таком потенциале симметрия возможных состояний соответствует представлениям Γ_8 , Γ_7 и Γ_6 группы T_d . В результате эффекта Яна–Теллера, понижающего локальную симметрию центра до D_{2d} , состояния Γ_7 и Γ_6 переходят соответственно в состояния, отвечающие представлениям E'_1 и E'_2 . Терм Γ_8 расщепляется на два состояния, отвечающие представлениям E'_1 и E'_2 [22] (рис. 26).

Как следует из экспериментальных данных для Cu_{Ga}^0 , основным состоянием дырок в таком акцепторе является состояние типа E'_1 , сформированное из волновых функций состояния Γ_8 , т.е. произошедшее из-за расщепления этого состояния. Подобная схема расположения уровней предполагалась и в предыдущих разделах при объяснении свойств акцепторов Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 . Однако в этом случае считалось, что основное состояние дырок, локализованных на центре, из-за большой величины ян-теллеровского расщепления смешано с состоянием типа Γ_7 (например, отщепившимся в силу спин-орбитального взаимодействия). Кроме того, в принципе возможно и смешивание с состояниями другой симметрии. Этими состояниями могут быть как дискретные возбужденные состояния самого акцептора, так и состояния валентной зоны (если величина ян-теллеровского расщепления сравнима с энергией ионизации акцептора).

Смешивание основного состояния должно в свою очередь влиять на взаимодействие локализованных на

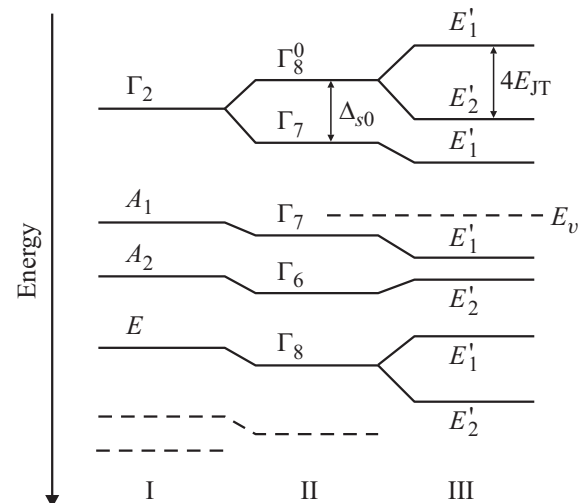


Рис. 26. Схема возможных энергетических уровней акцептора. I и II — исходные уровни в поле симметрии T_d соответственно без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия (энергия Δ_{s0}); III — уровни акцептора, симметрия которого понижена до D_{2d} из-за эффекта Яна–Теллера. E_v — вершина валентной зоны, ниже которой находится сплошной спектр.

центре дырок с E -модой колебаний, вызывающей эффект Яна–Теллера, и вносить изменения в АП центра. Эти изменения и их проявления в пьезоспектроскопическом поведении фотолюминесценции, вызванной рекомбинацией электрона из зоны проводимости с дыркой на центре, были рассмотрены в работе [56] в рамках теории возмущений. Основные результаты этой работы сводятся к следующему. (В дальнейшем, чтобы избежать громоздких выражений, мы будем рассматривать только с тремя исходными возбужденными состояниями разной симметрии, Γ_8^i , Γ_6^i и Γ_7^i . В случае, если состояний одной симметрии будет несколько, в полученных выражениях члены, содержащие соответствующие матричные элементы, должны быть заменены суммами аналогичных членов для всех состояний данной симметрии).

Из соображений симметрии можно показать, что подмешивание каждого из возбужденных состояний к исходному определяется одной константой связи.

Если обозначить через γ_i , $\beta_{6,i}$ и $\beta_{7,i}$ вещественные безразмерные константы связи исходного основного состояния (Γ_8^0) с состояниями Γ_8^i , Γ_6^i и Γ_7^i и считать, что энергетические расстояния от Γ_8^0 -состояния до возбужденных Γ_8^i - и Γ_n^i -состояний Δ_8^i и Δ_n^i велики так, что

$$|q_2|, |q_3| \ll \Delta_8^i, \Delta_n^i, \quad (38)$$

то для энергии E_{\pm} расщепившихся вследствие взаимодействия с E -колебаниями подуровней основного состо-

яния дырок можно получить следующее выражение:

$$E_{\mp} = - \left(\frac{\gamma_i^2}{\Delta_8^i} + \frac{\beta_{7,i}^2}{\Delta_7^i} + \frac{\beta_{6,i}^2}{\Delta_6^i} \right) (q_2^2 + q_3^2) + \left[\sqrt{q_2^2 + q_3^2} + \frac{q_2(q_2^2 - 3q_3^2)}{\sqrt{q_2^2 + q_3^2}} \left(\frac{\beta_{7,i}^2}{\Delta_7^i} + \frac{\beta_{6,i}^2}{\Delta_6^i} \right) \right]. \quad (39)$$

Здесь

$$q_2 = \frac{3}{4} B_1 Q_2, \quad q_3 = \frac{3}{4} B_1 Q_3.$$

Нижний лист АП для двух связанных дырок описывается выражением

$$W_- = \frac{K}{2} (Q_2^2 + Q_3^2) + 2E_-, \quad (40)$$

где K — коэффициент упругости E -моды. Поверхность W_- в пространстве обобщенных координат, как следует из (39) и (40), содержит 3 минимума. Положение этих минимумов в плоскости Q_2, Q_3 соответствует расстоянию ρ_0 от начала координат и определяется координатами ($Q_2 = \rho_0, Q_3 = 0$), ($Q_2 = -\rho_0/2, Q_3 = \sqrt{3}\rho_0/2$) и ($Q_2 = -\rho_0/2, Q_3 = -\sqrt{3}\rho_0/2$), где

$$\rho_0 = \frac{3}{2} \frac{B_1}{K} \left[1 + \frac{9}{4} \frac{B_1^2}{K} \left(\frac{\gamma_i^2}{\Delta_8^i} + 2 \frac{\beta_{7,i}^2}{\Delta_7^i} + 2 \frac{\beta_{6,i}^2}{\Delta_6^i} \right) \right]. \quad (41)$$

Это означает, что нижний лист АП в рассматриваемой модели центров подобен нижнему листу АП в модели центра Cu_{Ga}^0 (рис. 3). Однако в отличие от модели Cu_{Ga}^0 , в которой образование трех минимумов АП было вызвано существованием квадратичного члена ян-теллеровского взаимодействия с E -колебаниями, в рассматриваемом случае подобные минимумы возникают при линейном ян-теллеровском взаимодействии и связаны с вкладом волновых функций возбужденных состояний в волновые функции основного состояния. При этом из (39) и (40) следует, что подмешивание состояний любой симметрии приводит к перенормировке упругой константы K , тогда как появление минимумов обусловлено подмешиванием только состояний Γ_6 и Γ_7 .

Энергия ян-теллеровской стабилизации оказывается равной

$$E_{\text{JT}} = \frac{9}{8} \frac{B_1^2}{K} \left[1 + \frac{9}{4} \frac{B_1^2}{K} \left(\frac{\gamma_i^2}{\Delta_8^i} + 2 \frac{\beta_{7,i}^2}{\Delta_7^i} + 2 \frac{\beta_{6,i}^2}{\Delta_6^i} \right) \right]. \quad (42)$$

В рамках рассматриваемого приближения (38) значение E_- , согласно (39), определяется в основном $Q_2^2 + Q_3^2 = \rho^2$ и слабо зависит от отношения q_2/q_3 . Это означает, что „кольцевой желоб“ нижней ветви АП $W_-(Q_2, Q_1)$, дно которого лежит при $\rho \approx \rho_0$, относительно слабо изменяется при изменении слагаемого, содержащего $q_2(q_2^2 - 3q_3^2)$ в (39). Поэтому высота потенциального барьера V , разделяющего эквивалентные

минимумы АП, определяется величиной этого слагаемого и приближенно равна

$$V \approx 4E_{\text{JT}}^2 \left(\frac{\beta_{7,i}^2}{\Delta_7^i} + \frac{\beta_{6,i}^2}{\Delta_6^i} \right). \quad (43)$$

Поскольку состояние электрона на дне зоны проводимости отвечает представлению Γ_6 , оптические дипольные переходы разрешены только в состояния Γ_8 и Γ_7 . Тогда поляризация света, испускаемого при захвате электрона на центр, находящийся в конфигурации с выделенной осью Z , и распространяющегося перпендикулярно этой оси, при низкой температуре в предположении, что центр находится точно в минимуме АП, определяется выражением

$$r_0 = \frac{I_{\parallel Z}}{I_{\perp Z}} \approx 4 \left[1 + 2 \left(\frac{\gamma_i d_8^i}{\Delta_8^i d_0} + \frac{\beta_{7,i} d_7^i}{\Delta_7^i d_0} \right) q_{20} \right] / \left[1 + 2 \left(\frac{\gamma_i d_8^i}{\Delta_8^i d_0} - 2 \frac{\beta_{7,i} d_7^i}{\Delta_7^i d_0} \right) q_{20} \right]. \quad (44)$$

Здесь $I_{\parallel Z}$ и $I_{\perp Z}$ — интенсивности света с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным оси центра Z , d_0, d_8^i и d_7^i — величины дипольных матричных элементов для излучательной рекомбинации электрона с дыркой в исходных состояниях Γ_8^0, Γ_8^i и Γ_7^i , $q_{20} = (3/4)B_1\rho_0$, т.е. соответствует положению минимума АП в плоскости Q_2, Q_3 .

Соотношение (44) показывает, что интенсивности поляризованных компонент излучения зависят от подмешивания состояний Γ_8^i и Γ_7^i , тогда как поляризационное отношение в рассматриваемом приближении зависит только от подмешивания состояния Γ_7^i . Отметим также, что, как видно из (44), величина поляризационного отношения для излучения отдельного центра может меняться по спектру линии излучения из-за различной степени подмешивания возбужденных состояний при изменении обобщенных координат (т.е. изменения q_2) в процессе колебательного движения. Однако уширение полосы излучения из-за взаимодействия с другими (не ян-теллеровскими) модами колебаний может сделать этот эффект слабым или незаметным.

Используя соотношения (41), (42) и (44), можно получить

$$r_0 \approx 4 \left(1 + 6E_{\text{JT}} \frac{\beta_{7,i} d_7^i}{\Delta_7^i d_0} \right) = 4(1 + \eta). \quad (45)$$

В случае приложения нагрузки вдоль оси $[001]$ волновые функции дырок могут изменяться и из-за дополнительного смешивания за счет внешней деформации. Подставляя характеризующие это смешивание измененные матричные элементы в выражение для энергии и предполагая относительно малость деформационного расщепления $B_T \epsilon_1 \ll E_{\text{JT}}$, можно вычислить изменение энергетического положения минимума АП, соответствующего

направлению выделенной оси центров вдоль оси [001]:

$$W_{-\min} = W_-(Q_2 = \rho_0, Q_3 = 0, \varepsilon_1 = 0) - B_T \varepsilon_1 \times \left[1 + 2E_{JT} \left(\frac{\gamma_i \gamma'_i}{\Delta_8^i} + 2 \frac{\beta_{7,i} \beta'_{7,i}}{\Delta_7^i} + 2 \frac{\beta_{6,i} \beta'_{6,i}}{\Delta_6^i} \right) \right] - \frac{1}{2} (B_T \varepsilon_1)^2 \left[\frac{\gamma_i^2}{\Delta_8^i} + 2 \left(\frac{\beta_{7,i}^2}{\Delta_7^i} + \frac{\beta_{6,i}^2}{\Delta_6^i} \right) \right], \quad (46)$$

где $\gamma'_i, \beta'_{7,i}, \beta'_{6,i}$ — безразмерные коэффициенты, учитывающие изменение смешивания из-за внешней деформации. Таким образом, в линейном приближении, если сама деформация не изменяет волновой функции основного состояния (т.е. $\gamma'_i, \beta'_{7,i}, \beta'_{6,i} = 0$), энергия $W_{-\min}$ изменяется так же, как и в отсутствие смешивания из-за электрон-фононного взаимодействия. С другой стороны, в приближении до членов порядка $(B_T \varepsilon_1)^2$ смешивание состояний за счет эффекта Яна–Теллера вызывает изменение энергетического сдвига минимума АП с деформацией, даже если сама деформация не изменяет исходных волновых функций состояний.

В то же время смещение минимумов АП, отвечающих другим ориентациям центра, относительно оси давления даже в линейном приближении описывается более сложным выражением, и энергетическое расщепление основного и побочных минимумов только приближенно равно $(3/2)B_T$ [56].

Если при нагрузке вдоль оси [001] $\beta'_{7,i} \neq 0$ (т.е. деформация изменяет подмешивание возбужденного состояния Γ_7), то поляризационное отношение излучения центров, выстроенных вдоль оси [001], меняется с величиной деформации в соответствии с выражением

$$r_0 = 4 \left[1 + 6E_{JT} \frac{\beta_{7,i} d_7^i}{\Delta_7^i d_0} \left(1 + \frac{\beta'_{7,i} B_T \varepsilon_1}{\beta_{7,i} 2E_{JT}} \right) \right]. \quad (47)$$

Смешивание состояний и его изменение при деформации могут влиять на величину поляризационного отношения и в случае давления вдоль оси [111] [56].

Эффекты, вызванные смешиванием исходного основного состояния локализованных дырок с возбужденными состояниями акцептора, хорошо качественно объясняют отличия экспериментально наблюдаемого пьезоспектроскопического поведения фотолюминесценции акцепторов Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 от поведения фотолюминесценции, наблюдаемого для Cu_{Ga}^0 . Заметное смешивание состояний при нулевой и относительно небольших деформациях кристалла определяется относительно большой величиной ян-теллеровского расщепления исходного основного состояния дырок Γ_8 , т.е. большой энергией ян-теллеровской стабилизации.

Величины этой энергии могут быть оценены из следующих соображений. Как показывают эксперименты при давлении вдоль оси [111] (см. разд. 3.1 и 3.2), подавление эффекта Яна–Теллера в Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 не наступает вплоть до давления в 10 кбар. Поляризационное

отношение излучения Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 при этом давлении составляет ~ 1.5 и приблизительно равно поляризационному отношению излучения Cu_{Ga}^0 при давлении вдоль оси [111], равном 2 кбар. Можно также ожидать, что константы деформационного потенциала D_T этих центров примерно равны. Тогда, предположив, что эффект смешивания состояний слабо влияет на поляризационное отношение при $\mathbf{P} \parallel [111]$ [56], можно ожидать, что E_{JT} для Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 в ~ 5 раз превышает соответствующую величину для Cu_{Ga}^0 , т.е. лежит в диапазоне 50–100 мэВ. Эта величина не противоречит оцененной в разд. 3.3 высоте потенциального барьера между эквивалентными конфигурациями центра Au_{Ga}^0 (~ 40 мэВ), которая не может быть больше E_{JT} .

Сравнивая экспериментальные данные и выражения (43), (45), отметим, что заметное увеличение поляризационного отношения фотолюминесценции выше 4 должно неизбежно сопровождаться дополнительным увеличением потенциального барьера V между эквивалентными конфигурациями примесного комплекса. Такое увеличение барьера, приводящее к замораживанию ориентации комплекса при низких температурах, действительно наблюдалось экспериментально для центра Au_{Ga}^0 . Для центров Ag_{Ga}^0 детальное исследование явлений, связанных с барьерами между эквивалентными конфигурациями, не проводилось. Однако о существовании барьера, величина которого больше, чем для центра Cu_{Ga}^0 , свидетельствует более медленное по сравнению с Cu_{Ga}^0 возрастание поляризации фотолюминесценции при увеличении давления в случае нагрузки вдоль оси [001] при температуре 2 К (рис. 18). Такое замедление роста r может объясняться большой величиной характеристического времени спонтанной переориентации, в результате чего при низких давлениях значительный вклад в переориентацию вносит рекомбинационно-стимулированный процесс с медленным увеличением параметра A при росте давления, тогда как при больших давлениях вследствие понижения барьера спонтанная переориентация ускоряется и начинает доминировать. В то же время высота барьера в Ag_{Ga}^0 должна быть ниже, чем в Au_{Ga}^0 , поскольку замораживания ориентации центра не происходит при температурах вплоть до 2 К.

4. Заключение

Экспериментальные данные и их анализ позволяют заключить, что в целом пространственное строение и структура основного состояния нейтральных акцепторных центров, вводимых в GaAs элементами I группы Периодической системы, Cu_{Ga}^0 , Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 , подобны. Во всех случаях исходное основное состояние сформировано волновыми функциями симметрии Γ_8 . Дырки в этом состоянии взаимодействуют с E -колебаниями тетраэдрического комплекса (атом примеси) + (4 атома As). Это взаимодействие, понижая симметрию комплекса до D_{2d} , расщепляет состояние Γ_8 так, что

Таблица 2. Некоторые параметры акцепторных центров, вводимых в GaAs элементами I группы

Параметр	$\text{Cu}_{\text{Ga}}^0 (3d^{10}4s^1)$	$\text{Ag}_{\text{Ga}}^0 (4d^{10}5s^1)$	$\text{Au}_{\text{Ga}}^0 (5d^{10}6s^1)$
$E_T - E_v, \text{эВ}$	0.15	0.24	0.4
Константы деформационного потенциала, эВ:			
$A_T - a_T$	$-(8.6 \pm 0.1)$	$-(8.5 \pm 0.2)$	$\gtrsim -7$
$B_T - b_T$	$-(2.3 \pm 0.3)$	$-(2.7 \pm 0.3)$	$\lesssim -2.7$
B_T	$-(3.1 \pm 0.1)$		$-(3-4)$
D_T	$-(7-9)$		
r_0	~ 4	~ 6	~ 8
$V, \text{мэВ}$	~ 10	$10 < V < 30$	(35 ± 7)
$E_{JT}, \text{мэВ}$	11–16	50–100	50–100

основным становится состояние дырки с проекциями полного момента $\pm 1/2$, к которому в различной степени подмешиваются состояния типа Γ_7 и, возможно, Γ_6 , Γ_8 . Подмешиванием этих состояний в случае Cu_{Ga}^0 можно пренебречь, и возникновение небольшого потенциального барьера между эквивалентными конфигурациями этого центра вызвано нелинейностью ян-теллеровского взаимодействия. В случае Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 ян-теллеровское расщепление исходного состояния больше и смешивание исходных состояний Γ_8 и Γ_7 достаточно, чтобы существенно увеличить поляризационное отношение излучения этих центров, вызванного захватом электрона из зоны проводимости на основной уровень акцептора, и барьер между эквивалентными конфигурациями центра, но еще не вводит заметной нелинейности в смещение уровней при увеличении давления до нескольких кбар. При этом связанные с энергией ян-теллеровской стабилизации и подмешиванием состояний Γ_7 величины поляризационного отношения излучения отдельного центра (r_0) и высоты потенциального барьера между его эквивалентными конфигурациями (V) для Ag_{Ga}^0 несколько меньше, чем для Au_{Ga}^0 . Обменное взаимодействие двух дырок, локализованных на нейтральном акцепторе, для всех трех акцепторов мало по сравнению с ян-теллеровским взаимодействием, и им можно пренебречь. Сопоставление некоторых параметров этих центров представлено в табл. 2.

Список литературы

[1] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977).
 [2] Н.А. Jahn, Е. Teller. Proc. Royal Soc., **161**, 220 (1937).
 [3] И.Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию* (Л., Химия, 1986).
 [4] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах* (М., Наука).
 [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М., Физматгиз, 1963).
 [6] П.П. Феофилов, А.А. Каплианский. УФН, **76** (2), 201 (1962).

[7] А.А. Карпьянский. J. Phys., **28**, Suppl. C4, 39 (1967).
 [8] Ж.И. Алфёров, Д.З. Гарбузов, Е.П. Морозов. ФТТ, **8** (11), 3236 (1966).
 [9] Н.С. Аверкиев, В.А. Ветров, А.А. Гуткин, И.А. Меркулов, Л.П. Никитин, И.И. Решина, Н.Г. Романов. ФТП, **20** (9), 1617 (1986).
 [10] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, И.А. Меркулов. Изв. АН СССР. Сер. физ., **52** (3), 482 (1988).
 [11] N.S. Averkiev, A.A. Gutkin, I.A. Merkulov, E.B. Osipov, V.E. Sedov. Proc. XIX Int. Conf. Physics Semicond. (Warsaw, Poland, 1988). [Inst. of Phys. Polish Acad. Sci., **2**, 1075 (1988)].
 [12] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин. ФТП, **15** (10), 1970 (1981).
 [13] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин. ФТТ, **24** (7), 2046 (1982).
 [14] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин. ФТП, **17** (1), 97 (1983).
 [15] А.А. Gutkin. Proc. 1st National Conf. on Defect in Semicond. (St. Petersburg, Russia, 1992). [Defect and Diffusion Forum, **103–105**, 13 (1993)].
 [16] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов. ФТП, **21** (3), 415 (1987).
 [17] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов, А.Ф. Цацульников. ФТТ, **32** (9), 2667 (1990).
 [18] О.В. Константинов, В.И. Перель, Б.В. Царенков. ФТП, **3** (3), 1039 (1969).
 [19] E. Jansen, M. Linnarsson, B. Monemar, M. Kleverman. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **163**, 169 (1990).
 [20] М.И. Дьяконов, Б.П. Захарченя, В.И. Перель, В.И. Сафаров, В.Г. Флейшер. УФН, **105** (4), 722 (1971).
 [21] Ю.И. Папава. Сообщ. АН ГССР, **109** (3), 509 (1983).
 [22] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
 [23] Ю.А. Буренков, Ю.М. Бурдуков, С.Ю. Давыдов, С.П. Никаноров. ФТТ, **15**, 1757 (1973).
 [24] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов, А.Ф. Цацульников. ФТТ, **30** (5), 1459 (1988).
 [25] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich. Phys. Status Solidi A, **29** (2), 339 (1975).
 [26] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов. ФТТ, **28** (10), 2959 (1986).
 [27] А.А. Гуткин, Д.Н. Наследов, В.Е. Седов. ФТТ, **7** (1), 81 (1965).

- [28] C.J. Hwang. *J. Appl. Phys.*, **40** (9), 3731 (1969).
- [29] T.S. Rao-Sabib, D.R. Wittry. *J. Appl. Phys.*, **40** (9), 3745 (1969).
- [30] В.Г. Кустов, В.П. Орлов. *ФТП*, **3** (11), 1728 (1969).
- [31] К.А. Барышников, Н.С. Аверкиев, А.М. Монахов, В.В. Гудков. *ФТТ*, **54** (3), 442 (2012).
- [32] Н.С. Аверкиев, К.А. Барышников, И.Б. Берсукер, В.В. Гудков, И.В. Жевстовских, В.Ю. Маякин, А.М. Монахов, М.Н. Сарычев, В.Е. Седов. *Письма ЖЭТФ*, **96** (3), 252 (2012).
- [33] 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.
- [34] G.L. Bir, E.I. Butikov, G.E. Pikus. *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (11), 1467 (1963).
- [35] R.N. Bhargava, M.I. Nathan. *Phys. Rev.*, **161** (3), 695 (1967).
- [36] Н.С. Аверкиев, З.А. Адамия, Д.И. Аладашвили, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов. *ФТП*, **21** (3), 421 (1987).
- [37] Г.Е. Пикус, Г.Л. Бир. *ФТТ*, **1** (10), 1642 (1959).
- [38] Т.К. Аширов, А.А. Гуткин. *ФТП*, **17** (3), 418 (1983).
- [39] J.J. Hall. *Phys. Rev.*, **161** (3), 756 (1967).
- [40] Н.С. Аверкиев, Ю.В. Илизавский, В.М. Стернин. *ФТТ*, **26** (7), 2005 (1984).
- [41] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости* (М., Наука, 1965).
- [42] G.F. Gehring, K.A. Gehring. *Rep. Progr. Phys.*, **38** (1), 1 (1975).
- [43] Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук. *УФН*, **146** (3), 459 (1985).
- [44] W.N. Lawless. *Phys. Condens. Matter*, Bd. 5, 100 (1966).
- [45] A. Erbil, W. Weber, G.S. Cargill, R.F. Boehme. *Phys. Rev. B*, **34** (2), 1392 (1986).
- [46] G.A. Samara. *Phys. Rev. B*, **36** (9), 4841 (1987).
- [47] Л.С. Сочава, Ю.Н. Толпаров, Н.Н. Ковалев. *ФТТ*, **17** (1), 217 (1975).
- [48] M. Blatte, W. Schairer, F. Willman. *Solid St. Commun.*, **8** (16), 1265 (1970).
- [49] P. Heisinger. *Phys. Status Solidi A*, **33**, K39 (1976).
- [50] Z.X. Yan, A.G. Milnes. *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1353 (1982).
- [51] M.E. Pistol, S. Nilssen, L. Samuelson. *Phys. Rev. B*, **38** (12), 8293 (1988).
- [52] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов, А.Ф. Цацульников. *ФТП*, **23** (11), 2072 (1989).
- [53] А.А. Гуткин, В.Е. Седов, А.Ф. Цацульников. *ФТП*, **25** (3), 508 (1991).
- [54] А.М. Стоунхэм. *Теория дефектов в твердых телах*, т. 1, пер. с англ. (М., 1978).
- [55] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов, А.Ф. Цацульников. *ФТП*, **25** (11), 1967 (1991).
- [56] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов, Н.А. Смирнов, А.Ф. Цацульников. *ФТП*, **25** (11), 1976 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

The anisotropic Jahn–Teller acceptors created in GaAs by the first group elements with the filled *d*-shell A review

A.A. Gutkin, N.C. Averkiev

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The phenomenological model of double acceptors created by Cu, Ag and Au atoms in GaAs is given. The experimentally observed phenomena are described, which are connected with the peculiarities of spatial and electronic structure of these centers (the suppression of the Jahn–Teller effect by uniaxial pressure, the softening of the crystal, recombination-induced reorientation of the Jahn–Teller distortions of the center, the reduction of the stationary degree of the center distortion alignment by uniaxial pressure with an increasing recombination rate of the nonequilibrium electron–hole pairs through the center, the relaxation absorption of ultrasound etc.).