

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА $V_{Ga}Sn_{Ga}$ В GaAs МЕТОДАМИ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИИ

I. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА И ЕГО ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ ПРИ НИЗКИХ ОДНООСНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

А. А. Гуткин, М. А. Рещиков, В. Р. Сосновский

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 5 марта 1993 г. Принята к печати 13 апреля 1993 г.)

При температурах 2 и 77 К в n -GaAs:Sn исследована широкая полоса фотолюминесценции с максимумом вблизи энергии фотонов 1.2 эВ, связываемая с комплексом $V_{Ga}Sn_{Ga}$. Обнаружено, что поляризационные диаграммы и пьезоспектроскопические зависимости фотолюминесценции в диапазоне давлений 0—4 кбар подобны полученным ранее для комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ и свидетельствуют о триклинной симметрии исследуемых комплексов и их выстраивании при давлении вдоль оси [111] или [110]. Численные расчеты указанных характеристик проведены в модели, описывающей искажения T_d -симметрии решетки в области комплекса в виде суперпозиции искажений вдоль различных кристаллографических направлений. Качественное согласие с экспериментом может быть достигнуто, если одна из компонент искажения совпадает по направлению с осью пары $V_{Ga}-Sn_{Ga}$ (направление типа (110)), а компонента искажения, переориентирующаяся при низких температурах, направлена вдоль оси типа (111), перпендикулярной оси пары. Выстраивание комплексов при одноосном давлении обусловлено выстраиванием переориентирующихся компонент их искажения.

1. Введение

Широкая полоса фотолюминесценции (ФЛ) с максимумом интенсивности (I) при энергии фотонов ~ 1.2 эВ, наблюдаемая в n -GaAs, впервые была связана с комплексами вакансия Ga—донор в ближайшем к вакансии узле подрешетки As или Ga ($V_{Ga}D_{As}$ или $V_{Ga}D_{Ga}$) в работах [1, 2]. Подробное исследование этой ФЛ [2] выявило почти полное подобие ее спектров в образцах, содержащих в качестве доноров различные элементы IV группы (C_{Ga} , Si_{Ga} , Ge_{Ga} , Sn_{Ga}) и VI группы (S_{As} , Se_{As} , Te_{As}). Так, при $T \approx 77$ К положение максимума полосы ФЛ в образцах с концентрацией электронов $(1 \div 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для всех перечисленных элементов колебалось в диапазоне 1.17–1.22 эВ, а ширина полосы — от 0.16 до 0.20 эВ. Единственное различие между ФЛ от комплексов, включающих доноры из разных групп одного периода Периодической системы элементов, состояло в том, что максимумы полос ФЛ, соответствующих элементам IV группы, наблюдались при энергиях фотонов, обычно на 0.02 эВ меньших, чем в случае элементов VI группы [2]. Форма и температурное поведение этих полос успешно объяснялись с помощью классической одномерной конфигурационно-координатной диаграммы, учитывающей сильное электрон-фононное взаимодействие. Симметрия подобных комплексов, согласно [2], должна быть тригональной ($V_{Ga}D_{As}$) или моноклинной ($V_{Ga}D_{Ga}$).

Нами недавно были проведены исследования поляризации ФЛ комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ в GaAs при температурах 2 и 77 К в условиях резонансного поляризованного возбуждения или одноосного давления [3–5]. Было обнаружено, что симметрия центра понижена по сравнению с тригональной, и кроме того, некоторые компоненты искажения симметрии решетки в области комплекса могут менять свою ориентацию при низких температурах. В случае внешнего одноосного

сжатия кристалла вдоль определенных направлений наблюдалось выстраивание центров, т. е. выстраивание переориентирующихся компонент их искажения. Симметрия комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ моделировалась суперпозицией искажений вдоль трех кристаллографических осей. Предполагалось, что два из них лежат в плоскости типа $\{110\}$ и при низких температурах являются фиксированными для каждого отдельного центра. Третье искажение, направление которого совпадает с осью типа $\langle 111 \rangle$, не лежащей в плоскости фиксированных искажений, переориентируется, что позволяет центру принимать одну из двух эквивалентных ориентаций. В предложенной модели было объяснено большое количество особенностей, проявившихся при исследовании ФЛ в $GaAs:Te$ [5].

В [5] было предположено, что одно фиксированное искажение связано с исходной анизотропией пары $V_{Ga}Te_{As}$ вдоль оси типа $\langle 111 \rangle$, а переориентирующееся и второе из фиксированных искажений (вдоль оси типа $\langle 001 \rangle$) связаны с эффектом Яна-Теллера, свойственным V_{Ga} . В связи с этим определен интерес представляет сравнение симметрии и пьезоспектроскопических свойств комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ и других, близких по строению комплексов, например $V_{Ga}Sn_{Ga}$. Поскольку оба этих комплекса содержат вакансию и отличаются положением донора, такое сопоставление может способствовать выявлению свойств изолированной вакансии галлия в $GaAs$, которая до сих пор не была надежно обнаружена и изучена экспериментально, хотя весьма интенсивно исследуется теоретически [6-14].

В настоящей работе приводятся результаты исследования ФЛ комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ при резонансном возбуждении ФЛ, а также при одноосном сжатии кристалла в случае межзонного возбуждения.

2. Методика и результаты экспериментов

Исследования ФЛ проводились на образцах $GaAs:Sn$ с концентрацией свободных электронов при комнатной температуре $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Образцы вырезались из промышленных монокристаллов, выращенных методом Чохральского. Методика исследований была аналогична примененной в [3-5] для $GaAs:Te$. Измерялись спектры примесной ФЛ и спектры ее возбуждения, зависимости степени линейной поляризации ФЛ ρ от угла η , характеризующего положение плоскости поляризации возбуждающего света (так называемые поляризационные диаграммы [15]), при различных ориентациях кристалла и величина $\Delta\rho = \rho(\eta = 0) - \rho(\eta = 90)$. При одноосном давлении, когда ФЛ возбуждалась светом из полосы собственного поглощения $GaAs$, измерялись спектры ФЛ и поляризационное отношение излучения r , представляющее собой отношение интенсивностей ФЛ с электрическим вектором световой волны, соответственно параллельным и перпендикулярным оси давления. Для исследования поляризации примесной ФЛ при резонансном возбуждении поляризованным светом применялась ортогональная схема эксперимента, а для исследования поведения ФЛ при одноосном давлении и спектров возбуждения исследуемой ФЛ — схема «на отражение». Размеры образцов составляли $\sim 6 \times 1 \times 1$ мм в экспериментах с одноосным давлением и $\sim 20 \times 15 \times 3$ мм в других экспериментах. ФЛ возбуждалась либо He-лазером, либо светом от лампы накаливания, прошедшим через монокроматор, а регистрировалась германиевым фотодиодом или фотоэлектронным умножителем. Измерения проводились при температурах 2 и 77 К.

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 1—3. На рис. 1 показан спектр ФЛ, связываемой с комплексом $V_{Ga}Sn_{Ga}$ (энергия излучаемых фотонов $\hbar\omega_{em}$), и спектр ее возбуждения (энергия фотонов возбуждающего света $\hbar\omega_{exc}$), приведенный к равному числу падающих на образец фотонов $N(\hbar\omega_{exc})$. На этом же рисунке изображено изменение величины $\Delta\rho$ по спектру ФЛ и спектру возбуждения для различных ориентаций кристалла относительно направлений падения света и наблюдения ФЛ в случае резонансного возбуждения ФЛ поляризованным светом.

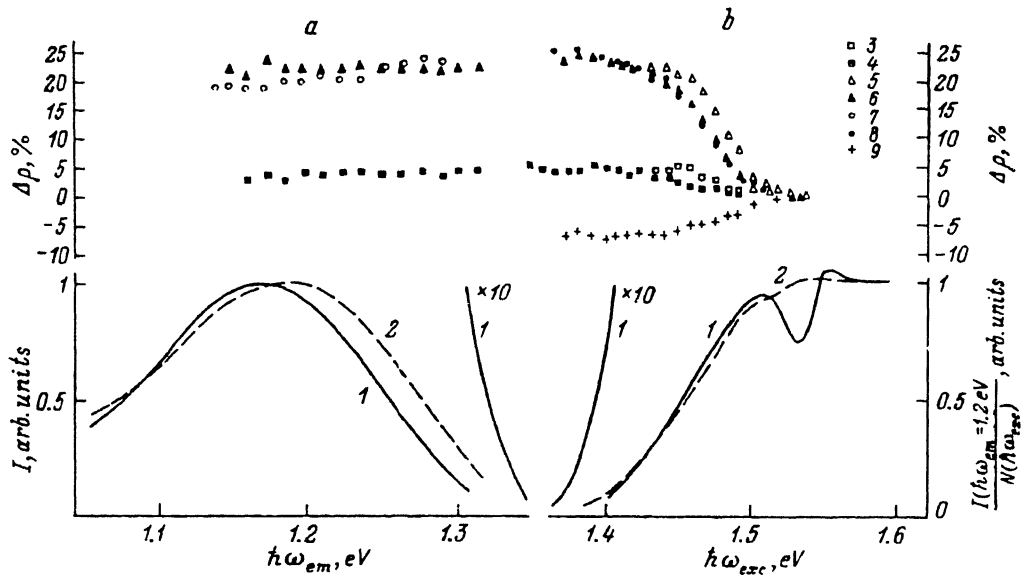


Рис. 1. Спектры излучения, возбуждения и поляризации ФЛ, связанной с комплексом $V_{Ga}Sn_{Ga}$ в $n\text{-GaAs:Sn}$. *a* — распределение интенсивности ФЛ (I) и величины $\Delta\rho$ по спектру излучения при $\hbar\omega_{exc} = 1.42$ эВ; *b* — распределение интенсивности ФЛ и величины $\Delta\rho$ по спектру возбуждения при $\hbar\omega_{em} = 1.2$ эВ. Спектральная зависимость $\Delta\rho$ приведена для следующих ориентаций кристалла: 3, 4 — (100)—(010); 5, 6 — (100)—(011); 7, 8 — (110)—(001); 9 — (110)—(110). Т. К: 1, 3, 5, 7 — 2; 2, 4, 6, 8, 9 — 77.

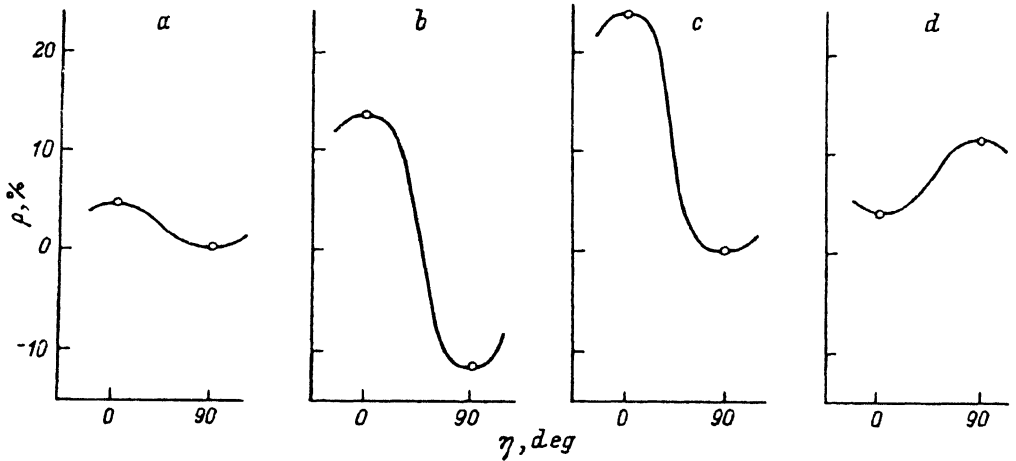


Рис. 2. Поляризационные диаграммы ФЛ. Ориентация кристалла: *a* — (100)—(010); *b* — (100)—(011); *c* — (110)—(001); *d* — (110)—(110). Точки — эксперимент при $\hbar\omega_{exc} = 1.4$ эВ, $\hbar\omega_{em} = 1.2$ эВ и $T = 77$ К. Линии — расчет при следующих значениях параметров модели (в мэВ): $\delta_{111} = 25$, $\delta_{001} = -16$, $\delta_{110} = -20$ (при возбуждении); $\delta_{111} = 125$, $\delta_{001} = -80$, $\delta_{110} = -20$ (при излучении); $\Delta s_0 = 400$.

Сопоставление зависимостей, приведенных на этом рисунке, с аналогичными данными для комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ [3] показывает, что положение и форма полосы примесной ФЛ, а также спектра возбуждения этой ФЛ для комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ близки. В спектре возбуждения ФЛ, связанной с $V_{Ga}Sn_{Ga}$, как и в случае $V_{Ga}Te_{As}$ [3], можно выделить по крайней мере две области (рис. 1, *b*). Резонансному

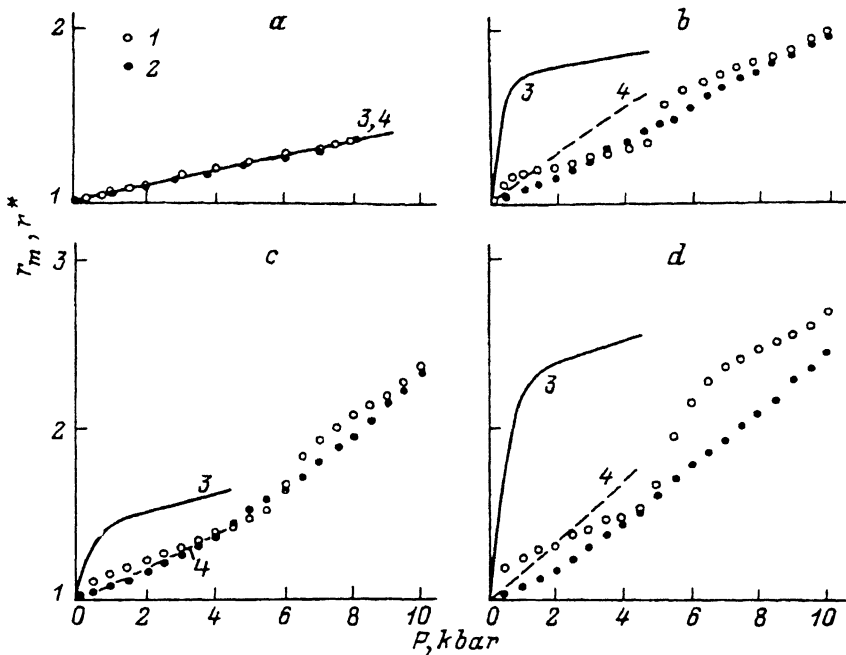


Рис. 3. Зависимости поляризационного отношения ФЛ от величины одноосного давления. Направления давления: a — $[001]$, b — $[111]$, c , d — $[110]$. Направление наблюдения ФЛ: c — $[110]$, d — $[001]$. 1, 2 — экспериментальные значения r_m . 3, 4 — расчетные зависимости $r^*(P)$ при тех же величинах параметров модели, что и на рис. 2, и следующих значениях констант деформационного потенциала: $b = -1.1$ эВ, $d = -3.4$ эВ, T, K : 1 — 2; 3 — 6; 2, 4 — 77.

возбуждению соответствует поляризованная (при поляризованном возбуждении) люминесценция, для которой величина $\Delta\rho$ в диапазоне энергий фотонов $\hbar\omega_{\text{exc}} = 1.36 \div 1.44$ эВ почти не зависит от энергии $\hbar\omega_{\text{exc}}$. Спектр возбуждения в этом диапазоне изменения энергии фотонов хорошо описывается гауссианом, максимум которого находится вблизи $\hbar\omega_{\text{exc}} = 1.47$ эВ. В другой характерной области ($\hbar\omega_{\text{exc}} \geq 1.53$ эВ) ФЛ не поляризована и ее интенсивность не зависит от энергии $\hbar\omega_{\text{exc}}$. Эту область мы связываем с межзонной генерацией электронно-дырочных пар, приводящей к возбуждению исследуемого центра и последующему излучению.

Форма полосы ФЛ и ее положение практически не зависит от вида возбуждения (резонансного или межзонного). Изменения величины $\Delta\rho$ по спектру излучения не наблюдалось (рис. 1, a). Повышение температуры от 2 до 77 К приводило к небольшому уширению полосы ФЛ и ее сдвигу. Вид спектра возбуждения и величина $\Delta\rho$ в области независимости $\Delta\rho$ от $\hbar\omega_{\text{exc}}$ при этом почти не менялись.

На рис. 2 представлены поляризационные диаграммы исследуемого центра для различных ориентаций кристалла относительно направлений падающего света и наблюдения ФЛ, полученные в области резонансного возбуждения. При изменении угла η от 0 до 90° ρ изменялась от ~ 4 до 0% для ориентации образца типа $(100)-(010)$ (первой указывается освещаемая грань, второй — грань, со стороны которой ведется наблюдение), от 13 до -11% для $(100)-(011)$, от 24 до 0% для $(110)-(001)$ и от 4 до 11% для $(110)-(110)$.

Влияние одноосного давления P на ФЛ при ее межзонном возбуждении исследовалось в случаях сжатия кристалла вдоль кристаллографических направлений типа $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. При одноосном сжатии кристалла происходит сдвиг полосы ФЛ в коротковолновую область и появляется поляризация излучения. Характер зависимости поляризационного отношения ФЛ от энергии излу-

чаемого фотона $\hbar\omega_{cm}$ для давления вдоль разных осей различен: с увеличением $\hbar\omega_{cm}$ при $P \parallel [001]$ r почти не изменялось (слабо росло), а при $P \parallel [111]$ и $P \parallel [110]$ r падало, причем наибольшее изменение r в интервале $\hbar\omega_{cm} = 1.08-1.32$ эВ соответствовало случаю $P \parallel [110]$ (наблюдение вдоль оси $[001]$). Величина поляризационного отношения в максимуме полосы ФЛ r_m практически не отличалась от интегрального по всей полосе поляризационного отношения r^* . На рис. 3 приведены зависимости $r_m(P)$ для различных направлений сжатия кристалла, а в случае $P \parallel [110]$ — для двух направлений наблюдения ФЛ.

Видно, что при $P \parallel [001]$ r_m растет линейно с P во всем диапазоне давлений, причем зависимость $r_m(P)$ практически одна и та же при температурах 2 и 77 К. В случаях $P \parallel [111]$ и $P \parallel [110]$ при $T = 2$ К участок резкого роста $r_m(P)$ в области $P < 1$ кбар сменяется участком медленного роста $r_m(P)$ в диапазоне давлений 1÷4 кбар, затем следует еще один «скачок» поляризации при $P \approx 5-6$ кбар и второй участок насыщения ($P > 6$ кбар). При тех же направлениях давления и $T = 77$ К резких изменений r_m в зависимости от P не наблюдалось.

Сравнивая приведенные выше экспериментальные зависимости с аналогичными зависимостями, полученными ранее для кристаллов GaAs:Te [³⁻⁵], можно заключить, что как при резонансном возбуждении, так и в случае одноосного давления при $P \leq 4$ кбар, поведение ФЛ комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ и $V_{Ga}Te_{As}$ подобно. Несколько различаются лишь абсолютные величины поляризации ФЛ. Так, в поляризационных диаграммах для $V_{Ga}Sn_{Ga}$ величина $|\Delta\rho|$ при ориентациях кристалла типа (100)—(010), (110)—(1 $\bar{0}$ 0) и (100)—(011) на 4% ниже, а при ориентации кристалла типа (110)—(1 $\bar{1}$ 0) на 2% выше, чем для $V_{Ga}Te_{As}$. Резкое изменение поляризации в области малых давлений при $T = 2$ К наблюдалось для $V_{Ga}Sn_{Ga}$ при тех же направлениях и величинах давления, что и для $V_{Ga}Te_{As}$, однако в последнем случае величина этого изменения была большей. Существенное качественное отличие поведения ФЛ GaAs:Sn от поведения ФЛ GaAs:Te обнаружено при давлениях выше 5 кбар вдоль осей $[111]$ и $[110]$ и состоит в появлении второго «скачка» в зависимостях $r_m(P)$ при температуре 2 К (рис. 3). Эта особенность будет обсуждена в следующей статье [¹⁶]. В настоящей работе мы проанализируем поляризационные диаграммы и пьезоспектроскопические свойства ФЛ при низких давлениях и обсудим вытекающие из них выводы о строении комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$.

3. Обсуждение

3.1. Симметрия комплекса

Отмеченное выше подобие поляризационных и пьезоспектроскопических свойств комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ позволяет на основе качественного анализа, аналогичного проведенному в [⁵], заключить, что центр имеет триклинную симметрию и способен переориентироваться. Действительно, повторяя рассуждения, приведенные в [⁵] для комплекса $V_{Ga}Te_{As}$, можно прийти к выводу, что резкое увеличение поляризации в случае $T = 2$ К и направлениях внешнего давления вдоль оси $[111]$ или $[110]$ в области давлений, меньших 1 кбар (рис. 3), вызвано ни чем иным, как выстраиванием центров. Такое выстраивание свидетельствует о существовании переориентации центров и в отсутствие давления по крайней мере в условиях существования ФЛ.

С другой стороны, отличие $\Delta\rho$ от нуля для различных ориентаций возбуждающего и излучаемого света относительно кристалла (рис. 2) в случае анизотропных центров, меняющих свою ориентацию, свидетельствует о том, что симметрия примесного центра не может быть описана искажением исходной T_d -симметрии решетки только вдоль одного из главных кристаллографических направлений, а представляет собой суперпозицию переориентирующихся и непереоориентирующихся (фиксированных) компонент искажения [⁵]. При этом,

поскольку при $R \parallel [001]$ выстраивание не наблюдалось (рис. 3, а), переориентирующейся компонентой, как и в случае $V_{Ga}Te_{As}$, в исследуемом комплексе должна быть компонента вдоль оси $\langle 111 \rangle$. Очевидно, что экспериментально наблюдаемое поведение поляризации ФЛ может быть объяснено, если фиксированное искажение исследуемого комплекса направлено так же, как и для комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ [5]. Однако так как Sn находится в ближайшем к V_{Ga} узле катионной подрешетки GaAs [2], естественно предположить, что одна из компонент фиксированного искажения $V_{Ga}Sn_{Ga}$ направлена вдоль оси типа $\langle 110 \rangle$ (направление исходной оси комплекса без учета искажения вакансии). Тогда эквивалентными направлениями переориентирующейся компоненты могут быть два направления, лежащие в плоскости, перпендикулярной исходной оси комплекса (для оси фиксированной компоненты $[110]$ этими направлениями являются $[1\bar{1}1]$ и $[1\bar{1}\bar{1}]$). Такой центр обладает триклинной симметрией. Заметим, что фиксированное искажение может иметь несколько компонент. Важно лишь, чтобы при этом направления переориентирующейся компоненты искажения оставались эквивалентными относительно фиксированного искажения.

Возможность описания свойств комплекса $V_{Ga}Sn_{Ga}$ в модели, учитывающей указанное выше искажение T_d -симметрии решетки в области комплекса, будет рассмотрена в следующем разделе.

3.2. Количественный анализ экспериментальных зависимостей

Для аппроксимации экспериментальных зависимостей $\rho(\eta)$ и $r_m(P)$ используем приближенное феноменологическое описание центра низкой симметрии, применявшееся ранее для комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ [3-5]. Основные черты этого описания состоят в следующем:

1) искажение исходной T_d -симметрии решетки в области дефекта моделируется суперпозицией нескольких искажений вдоль определенных кристаллографических осей;

2) возмущения исходной электронной структуры центра, вызываемые этими искажениями, полагаются аналогичными возмущениям, обусловленным внешними деформациями вдоль соответствующих осей;

3) исходные волновые функции основного и возбужденного состояний центра имеют симметрию $s(A_1)$ - и $p(T_2)$ -типа соответственно. При этом возбужденное состояние может быть расщеплено как из-за пониженной симметрии центра, так и из-за спин-орбитального взаимодействия.

Согласно сказанному в предыдущем разделе, искажение симметрии решетки в области комплекса можно представить суперпозицией следующих компонент. Одна из компонент направлена вдоль оси типа $\langle 110 \rangle$, проходящей через V_{Ga} и Sn_{Ga} . Другая компонента направлена вдоль одной из двух осей типа $\langle 111 \rangle$, лежащих в плоскости, перпендикулярной исходной оси комплекса. Эта компонента способна изменять свое направление при низких температурах, что вызывает переориентацию центра. Симметрия центра и его способность переориентироваться сохраняются, если в дополнение к фиксированной компоненте вдоль оси типа $\langle 110 \rangle$, как и в случае $V_{Ga}Te_{As}$ [5], добавить фиксированную компоненту, направленную вдоль оси типа $\langle 001 \rangle$.¹

¹ В [5] введение второй фиксированной компоненты вызывалось необходимостью объяснения поляризационных диаграмм комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ при условии, что переориентация искажения происходит как в основном, так и в возбужденном состояниях центра, и первая фиксированная компонента направлена вдоль исходной оси комплекса (направление типа $\langle 111 \rangle$). В случае комплекса $V_{Ga}Sn_{Ga}$ вторая компонента фиксированного искажения может в принципе отсутствовать, поскольку совокупность компоненты фиксированного искажения, совпадающей по направлению с осью типа $\langle 110 \rangle$ (исходная ось комплекса), и ортогонально ей переориентирующейся компоненты, направленной вдоль одной из осей $\langle 111 \rangle$, уже обеспечивает триклинную симметрию комплекса $V_{Ga}Sn_{Ga}$. Последнее позволяет качественно объяснить вид экспериментальных поляризационных диаграмм.

В отличие от комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ конфигурации, имеющие одни и те же направления первой компоненты фиксированного искажения и различные направления второй компоненты (три оси типа $\langle 001 \rangle$), неэквивалентны. Действительно, для одной из конфигураций направления компонент фиксированного искажения ортогональны и задают плоскость типа $\{110\}$, а для двух других — неортогональны и задают плоскость типа $\{001\}$. Поэтому величины расщепления исходного p -состояния, характеризующие искажения одного и того же типа, в случае различных конфигураций могут отличаться. Это обусловлено тем, что для разных конфигураций могут оказаться различными как константы упругости при смещении атомов в идентичных направлениях, так и константы, описывающие изменение энергии связанного носителя с величиной искажения комплекса вдоль одного и того же направления. Поэтому энергетически более выгодной может оказаться любая из конфигураций. При этом конфигурацию, обладающую большей энергией, можно считать нереализующейся.

Мы провели аппроксимацию экспериментальных результатов для случаев, когда минимальную энергию имеет либо одна, либо другая конфигурация, а также когда обе конфигурации имеют одинаковую энергию. Согласие результатов расчета с экспериментом проиллюстрируем в модели, наиболее близкой к рассмотренной в [5]. Это случай, когда компоненты фиксированного искажения лежат в плоскости типа $\{110\}$. При этом возможны 12 различных ориентаций комплекса. Например, для центра с исходным искажением вдоль оси $[110]$ фиксированные компоненты направлены вдоль осей $[110]$ и $[001]$ и задают плоскость фиксированных искажений $(1\bar{1}0)$, а переориентирующаяся компонента может принимать направления вдоль осей $[111]$ и $[1\bar{1}1]$.

Для количественного анализа введем параметр спин-орбитального расщепления возбужденного состояния Δ_{so} , равный расщеплению исходного p -состояния из-за спин-орбитального взаимодействия. Величины внутренних искажений вдоль осей типа $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$, как и в [3-5], будем характеризовать параметрами расщепления возбужденного состояния центра δ_{111} , δ_{110} и δ_{001} . Величины этих параметров равны расщеплениям двух нижних подуровней возбужденного состояния при соответствующей одноосной деформации (сжатии или растяжении), если $\Delta_{so} \rightarrow \infty$. При $\Delta_{so} = 0$ расщепление подуровней возбужденного состояния в 1.5 раза больше. Процедура вычисления уровней энергии центра и поляризационных характеристик его ФЛ приведена в [3].

При соответствующем выборе параметров модели, описывающих искажение в области центра как в момент поглощения фотона, так и в момент излучения, можно получить достаточно хорошее качественное согласие с экспериментальными данными. Мы выбрали для иллюстрации следующие параметры модели: $\Delta_{so} = 400$ мэВ, $\delta_{111} = 25$ мэВ, $\delta_{001} = -16$ мэВ, $\delta_{110} = -20$ мэВ (при поглощении), $\delta_{111} = 125$ мэВ, $\delta_{001} = -80$ мэВ, $\delta_{110} = -20$ мэВ (при излучении). Эти параметры дают хорошее совпадение расчетных и измеренных поляризационных диаграмм (рис. 2) и качественно описывают поведение поляризации ФЛ при одноосном давлении до 4 кбар с константами деформационного потенциала $b = -1.1$ эВ, $d = -3.4$ эВ (рис. 3).³ Лучшее согласие с пьезоспектроскопическими экспериментами могло быть получено за счет некоторого ухудшения совпадения поляризационных диаграмм. Отметим, что и в том и в другом случае параметры модели имеют разумные значения. Ограничения на величины параметров остаются примерно те же, что и в [5]. Приблизительно такое же согласие расчета и эксперимента достигалось и в случаях, когда компоненты фиксированного искажения комплекса принимались лежащими

² Знак «тильда», как и в [5], означает способность динного искажения переориентироваться.

³ При вычислении низкотемпературных зависимостей $\sigma^*(P)$, как и в [3] для $V_{Ga}Te_{As}$, мы ввели эффективную температуру 6 К, превышающую температуру измерений из-за предполагаемого существования в кристалле случайных электрических и деформационных полей, приводящих к дополнительному расщеплению уровней.

в плоскости типа $\{001\}$, а также, когда предполагалось, что оба типа конфигураций имеют равные энергии. При этом величины $\delta_{\text{лнн}}$, Δ_{so} , b и d оказывались примерно такими же, как указано выше.

Таким образом, рассмотренная в этом разделе модель комплекса триклинной симметрии с переориентирующейся компонентой искажения, направленной вдоль оси типа $\langle 111 \rangle$, качественно описывает как поляризационные свойства ФЛ $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ при резонансном возбуждении, так и ее пьезоспектроскопическое поведение при низких одноосных давлениях.

Заметим, что этот вывод справедлив и тогда, когда вторая компонента фиксированного искажения комплекса направлена не вдоль оси типа $\langle 001 \rangle$, а вдоль оси типа $\langle 111 \rangle$, или вообще отсутствует. Однако количественное расхождение расчета и эксперимента при этом несколько больше.

3.3. Возможное зарядовое состояние комплексов V_{Ga} — мелкий донор в $n\text{-GaAs}$

Совпадение вида и положения полос ФЛ комплексов, содержащих наряду с V_{Ga} мелкие доноры, образуемые различными элементами (S, Se, Te, C, Si, Ge, Sn) $^{[2]}$, которые имеют различные примесные потенциалы $^{[17]}$ и находятся в разных узлах решетки, а также близость положения полос резонансного возбуждения ФЛ $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ $^{[3]}$ и $V_{\text{Ga}}\text{Sn}_{\text{Ga}}$ (рис. 1), позволяют предположить, что высший энергетический уровень этих комплексов, заполняемый электронами в $n\text{-GaAs}$, принадлежит состоянию вакансионного типа $^{[17]}$. Это состояние можно рассматривать как состояние V_{Ga} , возмущенное присутствием в одном из соседних узлов Te_{As} или Sn_{Ga} . При этом исходное состояние комплекса, рассматриваемое в модели, используемой в предыдущем разделе, является просто состоянием неискаженной вакансии. В таком приближении возникает вопрос о зарядовом состоянии V_{Ga} , входящей в комплексы $V_{\text{Ga}}D_{\text{As}}$ и $V_{\text{Ga}}D_{\text{Ga}}$ в $n\text{-GaAs}$.

Расчеты, выполненные в работах $^{[9-14]}$, показывают, что для изолированной V_{Ga} основные состояния V_{Ga}^0 , V_{Ga}^- , V_{Ga}^{2-} и V_{Ga}^{3-} , соответствуют последовательному заполнению одноэлектронных состояний T_2 -симметрии. При этом энергетические уровни $V_{\text{Ga}}^0/V_{\text{Ga}}^-$, $V_{\text{Ga}}^-/V_{\text{Ga}}^{2-}$, $V_{\text{Ga}}^{2-}/V_{\text{Ga}}^{3-}$, лежат в нижней половине запрещенной зоны на небольшом расстоянии друг от друга (~ 0.2 эВ). Поэтому, если смещение энергетических уровней из-за взаимодействия связанных носителей с неполносимметричными колебаниями (эффект Яна-Теллера) (см., например, $^{[18]}$) не слишком велико, то изолированная V_{Ga} в $n\text{-GaAs}$ при низких температурах должна существовать в виде V_{Ga}^{3-} .

При образовании комплекса V_{Ga} —донор исходное одноэлектронное T_2 -состояние изолированной вакансии расщепляется на E - и A_1 -состояние $^{[17]}$. При этом без учета эффектов, связанных с зарядовым состоянием комплекса и релаксацией решетки, E -уровень в широком диапазоне изменения примесного потенциала практически совпадает по энергии с исходным T_2 — уровнем V_{Ga} независимо от вида донора, а положение вакансионного A_1 -уровня сильно зависит от выбора донора $^{[17]}$. Идентичность свойств комплексов, включающих различные мелкие доноры (см. $^{[2-5]}$ и результаты предыдущего раздела), позволяет предположить, что свойства комплекса определяются электронами, находящимися именно на вакансионном E -уровне. Изменение числа этих электронов, связанное с изменением зарядового состояния комплекса, как и в случае изолированной вакансии V_{Ga} , не должно приводить к сильному смещению этого уровня. Учитывая, что экспериментально наблюдаемый уровень комплексов V_{Ga} —донор в $n\text{-GaAs}$ лежит значительно ниже уровня Ферми, и предполагая, что в этих комплексах вакансионный A_1 -уровень лежит ниже E -уровня (этот вывод следует из расчетов $^{[17]}$ для $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$), на основании указанных выше соображений можно ожидать, что в $n\text{-GaAs}$ при низких температурах зарядовое состояние комплекса в рас-

смаатриваемом приближении отвечает состоянию вакансии V_{Ga}^{3-} . Тогда изучаемые комплексы должны быть двукратно заряженными центрами типа $(V_{Ga}^{3-}Te_{As}^+)^{2-}$ или $(V_{Ga}^{3-}Sn_{Ga})^{3-2-}$.

Этот вывод отличается от существовавших до настоящего времени представлений, согласно которым комплексы $V_{Ga}Te_{As}$ и $V_{Ga}Sn_{Ga}$ в n -GaAs в условиях термодинамического равновесия при низких температурах являются либо нейтральными [1, 2, 19, 20], либо однократно отрицательно заряженными [10, 11, 21–24]. При этом вакансия V_{Ga} в этих комплексах всегда полагалась однократно отрицательно заряженной. Однако маленькое сечение захвата электронов ($\sim 10^{-20} \div 10^{-19}$ см² [25]) на комплекс $V_{Ga}Te_{As}$ в n -GaAs при независимости вероятности захвата от температуры в диапазоне 77–200 К в материалах с концентрацией электронов $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ [26] свидетельствует в пользу того, что захват электрона происходит на отрицательно заряженный центр. Следовательно, при термическом равновесии в n -GaAs зарядовое состояние комплекса соответствует $(V_{Ga}Te_{As})^{2-}$. Полученный в [21] высокий коэффициент захвата позитронов комплексом $V_{Ga}Te_{As}$ ($1.4 \cdot 10^{-8}$ см/с)⁴ также может свидетельствовать о большом отрицательном заряде V_{Ga} в комплексе.

Зарядовое состояние вакансии V_{Ga}^{3-} соответствует полному заполнению ее одноэлектронных T_2 -состояний [12]. В этом случае исходное для комплекса состояние, рассматриваемое в используемой нами модели, действительно не вырождено и представляет собой состояние s (A_1)-типа. Возбуждение комплекса можно рассматривать как появление дырки на одной из вакансионных орбиталей T_2 -типа. Такое исходное состояние трехкратно вырождено и имеет симметрию p (T_2)-типа. Эти представления согласуются с предположением о симметрии исходной волновой функции в основном и возбужденном состояниях, сделанном при количественном анализе экспериментальных зависимостей.

4. Заключение

Сравнение результатов исследования комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$, приведенных в настоящей работе, с аналогичными данными для комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ в n -GaAs [5] показывает, что их симметрия и поведение при небольших одноосных давлениях подобны. Симметрия обоих комплексов понижена по сравнению с исходной симметрией образующих их пар, которые состоят из вакансии Ga и донора (Te_{As} или Sn_{Ga}), находящихся в ближайших узлах решетки. Ответственные за такое понижение симметрии искажения решетки в области этих комплексов могут переориентироваться и выстраиваться при одних и тех же направлениях давления. Величины поляризации ФЛ комплексов близки при сравнимых одноосных давлениях или при одинаковых условиях поляризованного возбуждения. Эти свойства как для $V_{Ga}Te_{As}$, так и для $V_{Ga}Sn_{Ga}$, могут быть качественно объяснены (по крайней мере в диапазоне давлений 0–4 кбар) в модели центра, пониженная симметрия которого описывается суперпозицией локальных одноосных деформаций, направленных вдоль различных осей кристалла. Одна из компонент искажения T_d -симметрии решетки вблизи комплекса связана с исходной анизотропией пары V_{Ga} —мелкий донор, а другие компоненты, в том числе и способные переориентироваться при низких температурах, приписываются релаксации решетки. Полученные результаты, а также данные ранних исследований комплексов подобного типа позволяют заключить, что электронные свойства их основного состояния определяются свойствами V_{Ga} . При этом можно предпо-

⁴ В [21] при определении концентрации $V_{Ga}Te_{As}$ предполагалось, что каждый комплекс компенсует один мелкий донор и имеет заряд -1 . Если заряд комплекса -2 , его концентрация, получаемая из измерений эффекта Холла и электропроводности, должна быть меньше, а вычисленный из времени жизни позитронов коэффициент их захвата окажется выше, чем приведенный.

ложить, что в условиях термодинамического равновесия в n -GaAs зарядовое состояние вакансии в комплексе соответствует V_{Ga}^{3-} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] H. J. Queisser, C. S. Fuller. *J. Appl. Phys.*, **37**, 4895 (1966).
- [2] E. W. Williams. *Phys. Rev.*, **168**, 922 (1968).
- [3] Н. С. Аверкиев, А. А. Гуткин, Е. Б. Осипов, М. А. Решиков, В. Е. Седов, В. Р. Сосновский. *ФТП*, **25**, 50 (1991).
- [4] Н. С. Аверкиев, А. А. Гуткин, Е. Б. Осипов, М. А. Решиков, В. Е. Седов, В. Р. Сосновский. *ФТП*, **25**, 58 (1991).
- [5] Н. С. Аверкиев, А. А. Гуткин, Е. Б. Осипов, М. А. Решиков, В. Р. Сосновский. *ФТП*, **26**, 1269 (1992).
- [6] M. Jaros, S. Brand. *Phys. Rev. B*, **14**, 4494 (1976).
- [7] G. B. Bachelet, G. A. Baraff, M. Schlüter. *Phys. Rev. B*, **24**, 915 (1981).
- [8] W. Pötz, D. K. Ferry. *Phys. Rev. B*, **31**, 968 (1985).
- [9] G. A. Baraff, M. Schlüter. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1327 (1985).
- [10] M. J. Puska, O. Jepsen, O. Gunnarsson, R. M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, **34**, 2695 (1986).
- [11] M. J. Puska. *Phys. St. Sol. (a)*, **102**, 11 (1987).
- [12] H. Xu, U. Lindefelt. *Phys. Rev. B*, **41**, 5979 (1990).
- [13] J. Van der Rest, P. Pecer. *J. Phys. C*, **17**, 85 (1984).
- [14] G. A. Baraff, M. Schlüter. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2340 (1985).
- [15] П. П. Феофилов. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М. (1959).
- [16] А. А. Гуткин, М. А. Решиков, В. Р. Сосновский. *ФТП*, **27**, 1526 (1993).
- [17] C. W. Myles, O. F. Sankey. *Phys. Rev. B*, **29**, 6810 (1984).
- [18] M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, **36**, 9355 (1987).
- [19] C. J. Hwang. *J. Appl. Phys.*, **40**, 4584 (1969).
- [20] H. G. Guislain, L. de Wolf, P. Clauws. *J. of Electron. Mat.*, **7**, 83 (1978).
- [21] G. Dlubek, R. Krause. *Phys. St. Sol. (a)*, **102**, 443 (1987).
- [22] D. T. J. Hurle. *J. Phys. Chem. Sol.*, **40**, 627 (1979).
- [23] L. Samuelson, P. Omling, H. Titze, H. G. Grimmeiss. *J. Cryst. Growth.*, **55**, 164 (1981).
- [24] D. T. Hurle. *J. Phys. Chem. Sol.*, **40**, 639 (1979).
- [25] К. Д. Глинчук, А. В. Прохорович, В. Е. Родионов. *ФТП*, **11**, 35 (1977).
- [26] К. Д. Глинчук, А. В. Прохорович, В. И. Vovnenko. *Phys. St. Sol. (a)*, **34**, 777 (1976).

Редактор Л. В. Шаронова
