

Изменение энергии ян-теллеровских конфигураций комплексов вакансия—донор под влиянием внешней одноосной деформации

© Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Рещиков

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

(Получена 14 мая 1999 г. Принята к печати 19 мая 1999 г.)

Оценено расщепление энергии эквивалентных ян-теллеровских конфигураций поглощающего состояния комплексов (вакансия Ga (V_{Ga})—теллур (Te_{As})) в n -GaAs под влиянием одноосного давления вдоль направлений [111] и [001]. Для этого использованы зависимости поляризации фотолуминесценции, связываемой с этими комплексами, от величины давления при $T \simeq 2$ и 77 К. Рассмотрена феноменологическая модель такого комплекса, описывающая воздействие донора (Te_{As}) и эффекта Яна–Теллера на исходные t_2 -орбитали вакансии, входящей в комплекс, как влияние одноосной деформации. Модель позволяет связать измеренные величины расщеплений энергии эквивалентных конфигураций с отношением расщепления исходного t_2 -состояния вакансии под влиянием донора и эффекта Яна–Теллера. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными показывает, что вклад эффекта Яна–Теллера в формирование поглощающего состояния комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ превышает вклад влияния донора, хотя и сравним с ним.

1. Введение

Как известно, локальная точечная симметрия ряда примесных центров замещения и простейших собственных дефектов в кубических полупроводниках в силу статического эффекта Яна–Теллера ниже точечной симметрии кристалла. При этом для каждого такого центра существует несколько эквивалентных конфигураций, отличающихся ориентацией оси или плоскости симметрии центра и(или) его окружения относительно определенной оси кристалла. Подобная ситуация, называемая ориентационным вырождением центра, наблюдалась, например, для вакансии в Si [1], глубоких акцепторов, создаваемых атомами Cu, Ag или Au, замещающими Ga в GaAs [2–5], вакансии Ga в GaAs [6].

Внешняя одноосная деформация кристалла (как и другие акцепторные воздействия) может нарушить эквивалентность различных конфигураций центра, т.е. вызвать различное изменение полной энергии этих конфигураций и, таким образом, полностью или частично снять ориентационное вырождение. В случае существования спонтанной переориентации (переходов между эквивалентными конфигурациями центра) при низких температурах это явление приводит к преимущественному заселению наиболее низкоэнергетической конфигурации, т.е. к выстраиванию ян-теллеровских дисторсий всей совокупности рассматриваемых дефектов в кристалле. Степень такого выстраивания и его существование при повышении температуры зависят от величины разницы энергий конфигураций, вызванной одноосной деформацией.

При относительно небольших величинах одноосной деформации причиной снятия ориентационного вырождения является изменение энергии электронных состояний дефекта. В силу этого, различия между энергиями ранее эквивалентных конфигураций непосредственно связано с константами деформационного потенциала, характеризующими центр, не подвергшийся ян-тел-

леровскому искажению, и, кроме того, зависит от симметрии искаженного центра и направления оси внешней деформации (см., например, [2–5,7]).

Эффект Яна–Теллера и эквивалентные конфигурации существуют и в более сложных дефектах, симметрия которых исходно ниже симметрии кристалла, хотя все еще достаточно высока. К таким центрам относятся комплексы вакансия–донор в Si [8,9] и GaAs [10,11], в которых донор находится в ближайшей конфигурационной сфере вакансии. Носители заряда, захваченные таким комплексом, локализуются на вакансионоподобных орбиталях. Однако как геометрическое расположение атомов в эквивалентных конфигурациях таких комплексов в равновесии, так и величина расщепления энергии этих конфигураций при одноосной деформации должны отличаться от таковых для изолированной вакансии из-за воздействия донора на вакансионные орбитали и колебательные свойства комплекса.

Цель настоящей работы — экспериментальное определение расщепления энергии эквивалентных конфигураций комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ в n -GaAs под воздействием одноосной упругой деформации вдоль различных направлений и использование полученных данных для выяснения электронных свойств комплекса и **оценки** относительной роли донора и эффекта Яна–Теллера в формировании его вакансионоподобных состояний.

2. Эксперимент

Расщепление энергии различных конфигураций ян-теллеровского центра при внешней одноосной деформации может быть определено по сопровождающему его расщеплению линий фотолуминесценции (или поглощения света), связанных с различными конфигурациями, либо по изменению равновесной заселенности этих конфигураций. Поскольку спектры фотолуминесценции (и поглощения света) для комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$

в n -GaAs представляют собой широкие бесструктурные полосы [10], расщепление этих полос при одноосной деформации наблюдать невозможно. В то же время изменение равновесной заселенности различных конфигураций приводит к изменению поляризации фотолюминесценции. Такое изменение наблюдалось при низких температурах [10,12,13] и в настоящей работе использовано для оценки величины расщепления энергии различных конфигураций комплекса под воздействием одноосной деформации.¹

Образцы для исследования были вырезаны из кристаллов n -GaAs:Te, выращенных методом Чохральского и легированных Te в процессе выращивания. Концентрация свободных электронов в кристаллах лежала в диапазоне $5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Возбуждение фотолюминесценции проводилось светом как из собственной полосы поглощения GaAs (энергия фотонов 1.96 эВ), так и из полосы резонансного возбуждения комплексов (энергия фотонов 1.43 эВ).

В спектрах фотолюминесценции во всех случаях доминировала широкая полоса с максимумом при энергии фотонов ~ 1.18 эВ и шириной на половине высоты ~ 170 мэВ, которая приписывается излучательной рекомбинации электронов из зоны проводимости или с возбужденного уровня комплекса и дырок, локализованных в основном состоянии комплекса [10–14]. Поляризация этой фотолюминесценции, распространяющейся перпендикулярно оси давления, измерялась при температурах $T \approx 2$ и 77 К и различных величинах и направлениях одноосного давления.

Зависимость поляризационного отношения фотолюминесценции r (отношение интенсивностей излучения с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным оси давления) от величины давления P представлена на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, в случае $P \parallel [111]$ и $T \approx 2$ К изменение $r(P)$ с увеличением P от 0 характеризуется резким возрастанием, которое при $P \approx 2$ кбар переходит в относительно медленное линейное увеличение, продолжающееся до конца исследованного диапазона давлений ($P \lesssim 10$ кбар). В соответствии с результатами работ [2–5,10] участок начального ступенчатого возрастания $r(P)$ можно связать с выстраиванием дисторсий комплексов, которое, как показали эксперименты [11,12], происходит путем спонтанной переориентации дисторсий в поглощающем состоянии комплексов. Участок медленного линейного увеличения r при $P > 2$ кбар, по-видимому, определяется расщеплением полос излучения комплексов с различной ориентацией исходной оси вакансии–донор относительно оси давления и, возможно, небольшим изменением волновых функций комплексов под влиянием давления. Величина давления, при которой участок выстраивания дисторсий заканчивается ($P \approx 2$ кбар), не зависела

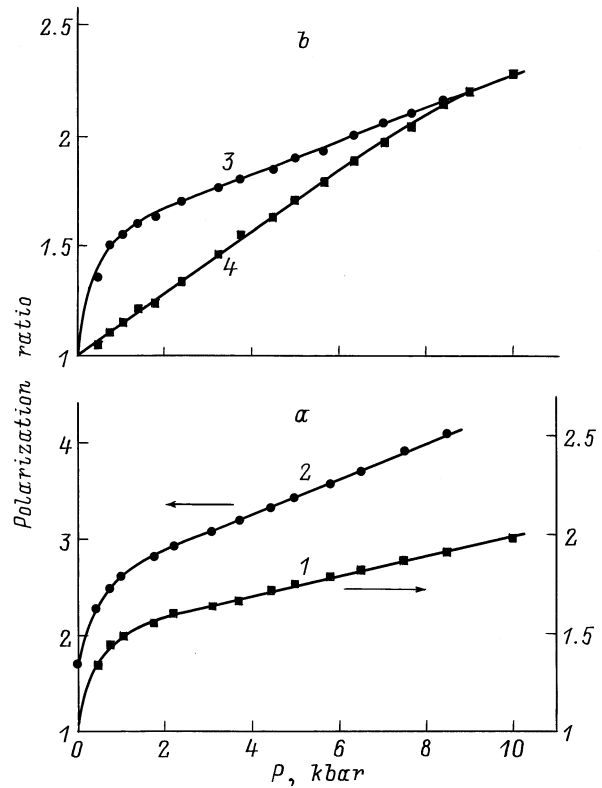


Рис. 1. Зависимости поляризации фотолюминесценции в полосе с максимумом при энергии фотонов 1.18 эВ в n -GaAs: Te от величины давления P вдоль оси [111]; a — образец 1, b — образец 2; $h\nu_{\text{ex}}$, эВ: 1, 3, 4 — 1.96 и 2 — 1.43. Температура T , К: 1–3 — 2, 4 — 77. Излучение наблюдалось при энергии фотонов 1.2 эВ (1 и 2) и энергии фотонов, соответствующей максимуму полосы фотолюминесценции (3 и 4).

от интенсивности возбуждения и оставалась той же самой при резонансном возбуждении фотолюминесценции (рис. 1), когда время жизни отдельного комплекса в поглощающем состоянии было не ниже 1 с, т.е. на несколько порядков превышало время жизни при возбуждении собственным светом. Это позволяет предположить, что степень заселения различных конфигураций комплексов соответствует термическому равновесию и, следовательно, при $P \approx 2$ кбар, когда выстраивание становится полным, расщепление энергии различных конфигураций составляет $\sim 4kT_{\text{eff}}$, где T_{eff} — эффективная температура. Величина T_{eff} при низких температурах превышает температуру образца, так как учитывает влияние на энергию конфигурации внутренних хаотических напряжений и электрических полей, существующих в кристалле [15]. Сильное различие зависимости $r(P)$ при 2 и 77 К (рис. 1) указывает, что расщепление энергии различных конфигураций из-за хаотических напряжений и полей существенно меньше, чем величина kT при 77 К. Поэтому можно считать, что равновесная заселенность различных конфигураций при 77 К определяется температурой образца. Тогда совпадение величины $r(P)$ при 2 и 77 К, наблюдаемое в случае, когда давления

¹ Применение для этой цели измерений изменения интенсивности линий магнитного резонанса, соответствующих различным конфигурациям [8,9], в случае комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ не могло быть осуществлено, так как сигнал магнитного резонанса не наблюдался.

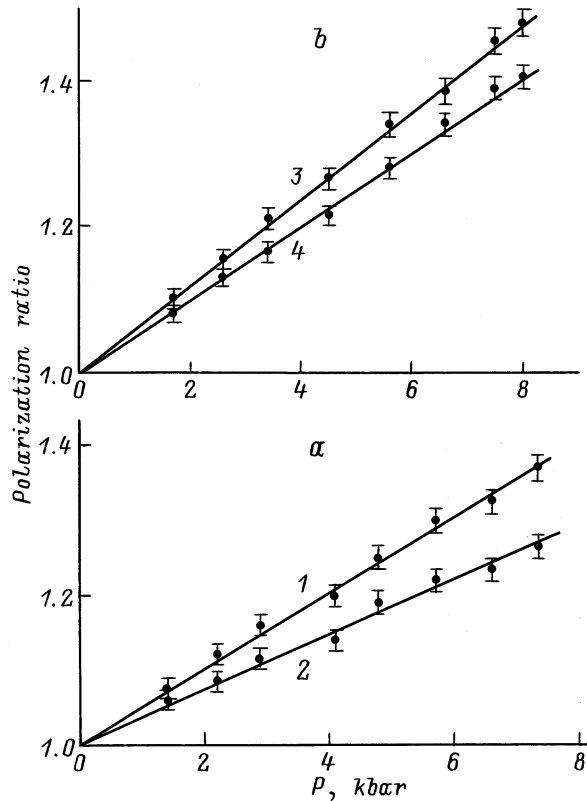


Рис. 2. Зависимости поляризации фотолуминесценции в полосе с максимумом при энергии фотонов 1.18 эВ в n -GaAs:Te от величины давления вдоль оси $[001]$; a — образец 3, b — образец 4. Температура T , К: 1, 3 — 2, 2, 4 — 77. Фотолуминесценция наблюдалась при энергии фотонов, соответствующей максимуму полосы излучения.

превышают 9 кбар (рис. 1), означает, что для $T = 77$ К выстраивание дисторсий — полное при $P \geq 9$ кбар. Иными словами, при $P \approx 9$ кбар расщепление энергии равновесных конфигураций составляет $(3.5-4)kT$, т. е. 23–26 мэВ.

В случае $P \parallel [001]$ (рис. 2) ступенчатое увеличение поляризации излучения с ростом P не наблюдалось. Однако частичное выстраивание дисторсий комплексов, по мере увеличения P при температуре 2 К, по-видимому, происходит, поскольку поляризация излучения в этом случае выше, чем при $T = 77$ К. Отсутствие заметного участка ступенчатого роста поляризации фотолуминесценции при 2 К, подобного аналогичному участку зависимости $r(P)$ для $P \parallel [111]$, связано с относительно медленным увеличением расщепления энергий эквивалентных конфигураций для $P \parallel [001]$, а также с малой величиной роста поляризации при полном выстраивании дисторсий. Это последнее обстоятельство вызывается относительной близостью направления излучающего диполя комплекса к оси $\langle 111 \rangle$, что качественно соответствует результатам анализа поляризационной спектроскопии исследуемых дефектов в однодипольном приближении [11].

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что разница между значениями $r(P)$ при 2 и 77 К практически не уменьшается с ростом P во всем диапазоне измерений ($P \leq 8$ кбар). Это позволяет заключить, что величина расщепления энергии эквивалентных конфигураций при $P = 8$ кбар меньше kT при 77 К, т. е. не превышает 6 мэВ.

3. Расчет расщепления энергии эквивалентных конфигураций комплексов вакансии–донор под влиянием одноосных деформаций

Комплекс $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ в GaAs подобно комплексу вакансии–донор в Si [8,9] содержит компоненты, находящиеся в исходном состоянии в соседних узлах решетки GaAs (рис. 3) [10–14]. Пьезоспектроскопические и поляризационные свойства фотолуминесценции, связанной с этим комплексом, качественно могут быть поняты, если считать, что при низких температурах он, как и комплекс вакансии–донор в Si, подвержен статическому эффекту Яна–Теллера и имеет не тригональную, а моноклинную $C_{1h}(C_s)$ -симметрию с плоскостью симметрии $\{110\}$, которая содержит исходную ось комплекса (ось вакансии–донор) [10–13]. Таких плоскостей в каждом комплексе три и, следовательно, комплекс в каждый момент времени имеет одну из трех эквивалентных конфигураций, отличающихся положениями его плоскости симметрии.

Таким образом, исходное одноэлектронное t_2 -состояние вакансии, входящей в комплекс, оказывается расщепленным как вследствие воздействия донора (понижение симметрии дефекта от T_d до тригональной), так и вследствие эффекта Яна–Теллера (понижение симметрии дефекта до моноклинной).

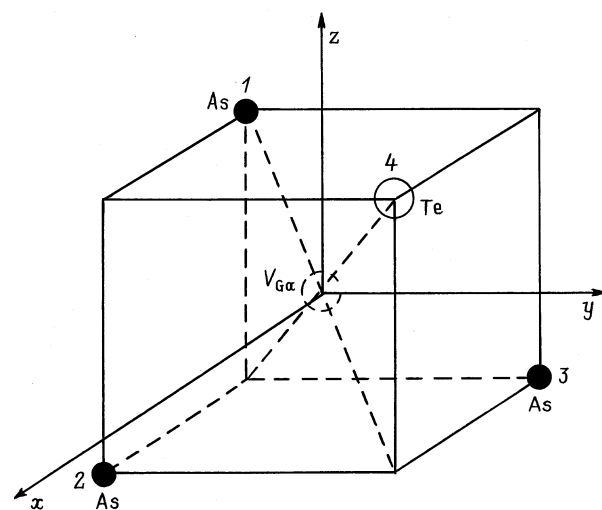


Рис. 3. Исходное расположение атомов в комплексе $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$.

Для анализа влияния внешней одноосной деформации на энергию эквивалентных конфигураций комплекса мы используем феноменологическую модель [13], описывающую внутрицентровые взаимодействия в комплексе (эффект Яна–Теллера и влияние донора) тоже как одноосные деформации. Величины расщепления исходного t_2 -состояния, вызванного этими деформациями, равны расщеплению t_2 -состояния, обусловленному соответственно одним эффектом Яна–Теллера или одним влиянием донора. В этой модели естественно воздействие донора заменить деформацией вдоль исходной оси комплекса (ось [111] на рис. 3), а влияние ян-теллеровского искажения — деформацией вдоль одной из осей типа $\langle 111 \rangle$, не совпадающей с исходной осью комплекса. Такая модель обеспечивает наблюдаемую моноклинную симметрию комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ [11] с тремя эквивалентными конфигурациями, соответствующими трем возможным направлениям ян-теллеровской деформации (вдоль любой из трех эквивалентных осей $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ или $[\bar{1}1\bar{1}]$ на рис. 3), и качественно согласуется со всеми результатами исследования комплексов $V_{Ga}Te_{As}$, методами поляризованной фотолюминесценции и пьезоспектроскопии [10–13], поскольку спонтанная переориентация ян-теллеровских дисторсий комплекса, как было показано в [12], происходит только в поглощающем состоянии.²

Кроме того, подобная модель обеспечивает необходимые виды симметрии дефекта в предельных случаях. Действительно, в случае изолированной вакансии (донор отсутствует) эта модель дает тригональную симметрию искажения вследствие эффекта Яна–Теллера, что согласуется с экспериментальными данными [6]. В другом предельном случае, т.е. когда отсутствует ян-теллеровское взаимодействие, эта модель также дает тригональный центр с осью симметрии, совпадающей с осью вакансии–донор.

Рассмотрим изменение энергии различных конфигураций под влиянием внешней одноосной деформации в указанной модели комплекса. Для дефекта с исходной осью [111], показанного на рис. 3, расщепление t_2 -состояния вакансии под влиянием донора описывается тензором одноосной деформации, в котором диагональные элементы ε_{ii} равны 0, а недиагональные элементы ε_{ij} ($i \neq j$) равны одной и той же величине, которую мы обозначим ε_d . Аналогично этому описывается и влияние эффекта Яна–Теллера в каждой из трех возможных конфигураций 1, 2, 3, соответствующих сказанному выше, одноосной ян-теллеровской деформации вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ или $[\bar{1}1\bar{1}]$ (рис. 3). Недиagonальные компоненты тензоров этих деформаций по абсолютной величине также равны между собой, но отличаются

знаками. Обозначим эти компоненты через $+\varepsilon_{JT}$ и $-\varepsilon_{JT}$. Тогда суммарные компоненты тензора эффективной деформации, описывающего внутрицентровые взаимодействия комплекса (рис. 3), в конфигурациях 1, 2 и 3 соответственно равны

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_d + \varepsilon_{JT},$$

$$\varepsilon_{zx} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_d - \varepsilon_{JT}; \quad (1)$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_d - \varepsilon_{JT},$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_d + \varepsilon_{JT}; \quad (2)$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_d - \varepsilon_{JT},$$

$$\varepsilon_{zx} = \varepsilon_d + \varepsilon_{JT}. \quad (3)$$

Аналогичные выражения могут быть написаны и для комплексов, исходная ось которых (ось вакансии–донор) совпадает с осью $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ или $[\bar{1}1\bar{1}]$.

При внешней деформации вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}1]$ вся совокупность комплексов в кристалле оказывается разделенной на две группы: в первой из них ось внешней деформации совпадает с исходной осью вакансии–донор, а во второй — с исходной осью одной из возможных ян-теллеровских дисторсий. В комплексах первой группы эквивалентность всех конфигураций сохраняется, т.е. их энергия изменяется на одну и ту же величину. Во второй группе дефектов для конфигурации, ось ян-теллеровской дисторсии которой совпадает с осью внешней нагрузки, энергия отличается от энергии двух других конфигураций. Это отличие не зависит от положения исходной оси вакансии–донор. Поэтому для определения расщепления энергии различных конфигураций достаточно рассмотреть только один комплекс этой группы, например представленный на рис. 3. При указанном выше направлении внешней нагрузки компоненты тензора деформации для этого комплекса в конфигурациях 1, 2 и 3 соответственно равны

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_d + \varepsilon_{JT} + \varepsilon',$$

$$\varepsilon_{yx} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_d - \varepsilon_{JT} - \varepsilon'; \quad (4)$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_d - \varepsilon_{JT} + \varepsilon',$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_d + \varepsilon_{JT} - \varepsilon', \quad \varepsilon_{zx} = \varepsilon_d - \varepsilon_{JT} - \varepsilon'; \quad (5)$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0, \quad \varepsilon_{xy} = \varepsilon_d - \varepsilon_{JT} + \varepsilon',$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_d - \varepsilon_{JT} - \varepsilon', \quad \varepsilon_{zx} = \varepsilon_d + \varepsilon_{JT} - \varepsilon'. \quad (6)$$

Здесь ε' — относительная деформация GaAs при нагрузке вдоль оси типа $\langle 111 \rangle$,

$$\varepsilon' = \frac{-P}{6C_{44}}, \quad (7)$$

где C_{44} — упругая постоянная GaAs ($C_{44} = 6 \cdot 10^{11}$ дн/см² при температуре 0 К), P — величина одноосного давления вдоль тригональной оси (при растяжении кристалла знак P отрицателен).

² Ранее, в работе [13], мы моделировали такой комплекс тремя одноосными деформациями, поскольку предполагали, что ян-теллеровская дисторсия при низких температурах переориентируется как в поглощающем, так и в излучающем состояниях. В подобных условиях для объяснения результатов исследования поляризованной фотолюминесценции комплекса требовалось, чтобы он оставался моноклинным и без переориентирующего искажения. Для этого были введены фиксированные деформации вдоль двух осей.

Выражения (4)–(6) позволяют, согласно [16], написать гамильтонианы, определяющие энергии каждой из возможных конфигураций. Рассматривая расщепление, вносимое внешней деформацией, как малое возмущение по сравнению с расщеплениями, вносимыми эффектом Яна–Теллера и влиянием донора, в первом порядке теории возмущений можно получить энергии конфигураций 1 и 2 (или 3). Разница минимальных величин этих энергий дает расщепление энергии различных конфигураций Δ_{111} , определяющее степень их равновесной заселенности.

Если в результате воздействия донора при образовании комплекса трехкратно вырожденное одноэлектронное (или однодырочное) t_2 -состояние вакансии расщепляется таким образом, что основным становится двухкратно вырожденное e -состояние, то

$$\Delta_{111} = \frac{8\sqrt{3}[\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2+p+3}]d\varepsilon'}{\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2}[\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2+3-3p}]}, \quad (8)$$

где d — константа деформационного потенциала для t_2 -состояния вакансии при деформации вдоль оси $\langle 111 \rangle$, p — абсолютная величина отношения расщеплений t_2 -состояния вакансии под влиянием донора и эффекта Яна–Теллера. Согласно определению относительных деформаций ε_d и ε_{JT}

$$p = \left| \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_{JT}} \right|. \quad (9)$$

В противоположном случае, т.е. когда в результате расщепления t_2 -состояния под воздействием донора основным становится невырожденное a_1 -состояние,

$$\Delta_{111} = \frac{8\sqrt{3}[\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2-p-3}]d\varepsilon'}{\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2}[\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2-3+3p}]}. \quad (10)$$

При внешней одноосной деформации вдоль оси $[001]$ комплексы с любым возможным положением атома Те эквивалентны, однако различные конфигурации комплекса могут иметь разную энергию, поскольку положение их плоскости симметрии относительно оси давления различно. В частности, для комплекса, показанного на рис. 3, оси эффективных деформаций, представляющих эффект Яна–Теллера и влияние донора, и ось внешней деформации $[001]$ находятся в одной плоскости в конфигурации 1 и не находятся в одной плоскости в конфигурациях 2 и 3. Как известно, деформация вдоль оси $[001]$ приводящая к расщеплению уровней энергии, описывается тремя диагональными компонентами тензора деформации [16]. Для выбранного нами направления деформации

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -\varepsilon'', \quad \varepsilon_{zz} = 2\varepsilon''. \quad (11)$$

Здесь

$$\varepsilon'' = -\frac{P}{C_{11} - C_{12}}, \quad (12)$$

где C_{11} и C_{12} — упругие постоянные (для GaAs при $T = 0$ К $C_{11} = 12.26 \cdot 10^{11}$ дн/см²,

$C_{12} = 5.71 \cdot 10^{11}$ дн/см²). Таким образом, для вычисления энергии различных конфигураций необходимо в соотношениях (1)–(3) нулевые значения диагональных компонент заменить величинами (11). Далее, рассматривая изменение энергии конфигураций в линейном по ε'' приближении, можно получить выражения для расщепления энергий (Δ_{001}) конфигураций 1 и 2 (или 3). Если в результате воздействия донора t_2 -состояние вакансии расщепляется так, что основным состоянием становится двукратно вырожденное e -состояние, то

$$\Delta_{001} = \frac{24pb\varepsilon''}{\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2}[\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2+3-3p}]}, \quad (13)$$

где b — константа деформационного потенциала для t_2 -состояния вакансии при деформации вдоль оси $\langle 001 \rangle$. В противоположном случае

$$\Delta_{001} = \frac{24pb\varepsilon''}{\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2}[\sqrt{8(1+p)^2+(1-p)^2-3+3p}]}. \quad (14)$$

Если исходное одноэлектронное (однодырочное) состояние вакансии имеет симметрию Γ_8 , а не t_2 , и спин-орбитальное расщепление значительно превышает расщепление из-за воздействия донора и эффекта Яна–Теллера, то, используя приведенные выше значения компонент тензора деформации и соответствующее этому случаю выражение для энергии, приведенное в [16], можно положить

$$\Delta_{111} = \frac{4d\varepsilon'}{\sqrt{3+2p+3p^2}} \quad \text{и} \quad \Delta_{001} = 0. \quad (15)$$

Отметим также, что эквивалентные конфигурации дефектов, обусловленные эффектом Яна–Теллера, в определенных условиях могут существовать отнюдь не при любых значениях p . Так, если в исходном t_2 -состоянии вакансии находится один электрон или одна дырка и в результате воздействия донора при образовании комплекса состояние, на котором локализован носитель, окажется невырожденным уже в отсутствие эффекта Яна–Теллера, то возникновение эквивалентных конфигураций возможно только при $p < 1$ за счет псевдоэффекта Яна–Теллера [17]. В связи с этим выражения (10), (14) и (15) имеют смысл только при $p < 1$, а выражения (8) и (13) при любых p .

4. Анализ экспериментальных данных

Как уже указывалось, спонтанная переориентация и первичное выстраивание ян-теллеровских дисторсий комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ в n -GaAs происходит в поглощающем состоянии комплекса [12]. Число электронов, находящихся в этом состоянии, на вакансионоподобных орбиталях точно не известно. В ряде работ (см., например, [18–20]) считается, что в равновесных условиях

этот комплекс однократно отрицательно заряжен. В таком случае естественно предположить, что он представляет собой $(V_{\text{Ga}}^{2-} \text{Te}_{\text{As}}^+)^-$, т.е. орбитали, произошедшие из a_1 - и t_2 -состояний V_{Ga} , связывают 7 электронов. Поскольку a_1 -состояние находится по энергии на ~ 1 эВ ниже t_2 -состояния, это означает, что исходно на t_2 -орбиталях вакансия находится 5 электронов, т.е. одна дырка. Проанализируем расщепление энергии эквивалентных конфигураций в этом случае. Как показали исследования комплексов вакансия–донор в Si [8,9], расщепление t_2 -состояния под влиянием донора приводит к тому, что основным для дырки становится двукратно вырожденное одноэлектронное e -состояние. Аналогичный вывод был сделан на основании косвенных соображений и для комплексов (вакансия галлия)–донор в GaAs [21]. В рамках используемой нами феноменологической модели это означает, что разница энергий эквивалентных конфигураций при деформации вдоль оси [111] или [001] должна описываться выражениями (8) или (13) в случае, если спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь, или выражением (15) в случае доминирующей роли спин-орбитального взаимодействия. Поскольку при $P \parallel [001]$ существует ненулевое расщепление конфигураций, рассмотрим первый случай. Как следует из (8) и (13), оценка p из экспериментальных величин расщепления энергии эквивалентных конфигураций в этом случае возможна, если известны величины исходных констант деформационного потенциала d и b или по крайней мере соотношение между ними.

Для валентной зоны и многих дефектов в GaAs (см., например, [15]) b и d достаточно точно связаны эмпирическим соотношением

$$d \simeq (2.7 \div 3)b \quad (16)$$

(в сферическом приближении $d = \sqrt{3}b$). Подставляя (16) в (8) и (13), легко получить, что

$$\frac{\Delta_{001}}{\Delta_{111}} = \frac{kp}{\sqrt{3} \left[\sqrt{8(1+p)^2 + (1-p)^2} + 3 + p \right]} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (17)$$

где значение численного коэффициента k лежит в диапазоне $k = 1-1.11$. Из выражения (17), используя (7) и (12) и приведенные в разд. 2 экспериментальные данные для Δ_{001} и Δ_{111} при определенных величинах одноосных давлений, легко получить, что $p \lesssim 0.8$. Тогда подстановка этой оценки и величин Δ_{111} и ε' в (8) дает $d \approx -(2.0-2.5)$ эВ. Использование сферического приближения вместо соотношения (16) в (8) и (13) еще более уменьшает величину p .

Кроме того, следует отметить, что в условиях примерного выполнения равенства (16), выражения (10) и (14) не способны объяснить экспериментально наблюдаемое различие расщеплений энергий эквивалентных конфигураций при сжатии вдоль осей [111] и [001] (разд. 2), поскольку при любых значениях p и выбранных нами величинах давления величина Δ_{001} , получаемая из (14),

заметно превышает величину Δ_{111} из (10). Это противоречие показывает, что соответствующее выражениям (10), (14) расщепление t_2 -состояния вакансии под влиянием донора для комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ не реализуется и, таким образом, подтверждает ранее сделанное предположение.

Рассмотрим теперь случай другого возможного зарядового состояния, поглощающего состояния комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$. В работе [21] было предположено, что в равновесных условиях в n -GaAs этот комплекс представляет собой двукратно отрицательно заряженный дефект $(V_{\text{Ga}}^{3-} \text{Te}_{\text{As}}^+)^{2-}$. В пользу такого предположения говорит малое сечение захвата электрона этим комплексом, после того как он захватит дырку ($10^{-19} - 10^{-20}$ см² [22]). В этом случае все вакансионоподобные орбитали комплекса заполнены электронами и искажение комплекса в поглощающем состоянии можно рассматривать как возникающее из-за псевдоэффекта Яна–Теллера, происходящего в силу смешивания поглощающего и излучающего состояний комплекса из-за взаимодействия с неполносимметричными фононами. Такие колебания исходно представляют собой F_2 -колебания окружения вакансии и, как показывает анализ, вызывают искажения поглощающего состояния изолированной вакансии также вдоль тригональной оси. Изменение энергии минимумов адиабатических потенциалов комплекса в этом состоянии под влиянием внешней нагрузки будет происходить из-за сдвига аналогичных минимумов излучающего состояния, в котором на вакансионоподобных орбиталях связана одна дырка.

Благодаря феноменологическому характеру рассмотренной нами модели и смешиванию поглощающего состояния с состоянием, связывающим одну дырку на вакансионоподобных орбиталях, и в этом случае для описания поведения энергии эквивалентных конфигураций при внешней нагрузке применимы выражения (8) и (13). В связи с этим приведенные выше оценки величин p , d и b справедливы и в случаях, если поглощающее состояние комплекса представляет собой $(V_{\text{Ga}}^{3-} \text{Te}_{\text{As}}^+)^{2-}$.

Отметим также, что только рассмотренные нами зарядовые состояния комплекса качественно согласуются с результатами экспериментальных наблюдений, согласно которым эффект Яна–Теллера и барьеры между эквивалентными конфигурациями в излучающем состоянии значительно больше, чем в поглощающем.

Таким образом проведенные исследования показывают, что влияние эффекта Яна–Теллера на формирование поглощающего состояния комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ превышает влияние донора Te_{As} , хотя и может быть сравнимо с последним. Этот вывод согласуется с результатами, полученными из определения направления оптического диполя, описывающего комплекс в однодипольном приближении [23], и потому дающими величину относительного вклада донора, представляющую собой эффективное усреднение этого вклада в поглощающем и излучающем состояниях.

Настоящая работа была частично поддержана РФФИ (грант 98-02-18327).

Список литературы

- [1] G.D. Watkins. In: *Radiation Damage in Semiconductors*, ed. by P. Varuch (Dunod, Paris, 1965) p. 97.
- [2] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин. ФТП, **17**, 97 (1983).
- [3] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов, А.Ф. Цацульников. ФТП, **23**, 2072 (1989).
- [4] А.А. Гуткин, В.Е. Седов, А.Ф. Цацульников. ФТП, **25**, 508 (1991).
- [5] A.A. Gutkin. In: *Defects in Semiconductors I. Proc. 1st Nat. Conf. on Defects in Semicond.*, St. Petersburg, Russia, April 26–30, 1992 (Scitec Publ. Ltd., Switzerland, 1993) [Def. Dif. Forum, **103–106**, 13 (1993)].
- [6] Y.Q. Jia, H.J. von Bardeleben, D. Stivenard, C. Delerue. Phys. Rev. B, **45**, 1645 (1992).
- [7] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов. ФТП, **21**, 415 (1987).
- [8] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev., **134**, A1359 (1964).
- [9] E.L. Elkin, G.D. Watkins. Phys. Rev., **174**, 881 (1968).
- [10] A.A. Gutkin, N.S. Averkiev, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. *Defects in Semiconductors*, p. 18 (*Proc. 18th Int. Conf. on Defects in Semicond.*, Sendai, Japan, July 23–28, 1995), ed by M. Swezawa and H. Katayama-Yoshida [*Mater. Sci. Forum*, **196–201**, pt. 1, 231 (1995)].
- [11] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **31**, 1062 (1997).
- [12] A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **200**, 217 (1997).
- [13] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Р. Сосновский. ФТП, **26**, 1269 (1992).
- [14] E.W. Williams, H.B. Bebb. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R.K. Willardson and A.C. Beer (N.Y.–London, Academic Press, 1972) v. 8, p. 321.
- [15] Н.С. Аверкиев, З.А. Адамия, Д.И. Аладашвили, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов. ФТП, **21**, 421 (1987).
- [16] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
- [17] И.Б. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений* (Л., Химия, 1986) с. 287.
- [18] D.T. Hurlle. J. Phys. Chem. Sol., **40**, 639 (1979).
- [19] M.J. Puska, O. Jepsen, O. Gunnarsson, R.M. Nieminen. Phys. Rev. B, **34**, 2695 (1986).
- [20] G. Dlubek, R. Krause. Phys. St. Sol. (a), **102**, 443 (1987).
- [21] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Р. Сосновский. ФТП, **27**, 1516 (1993).
- [22] К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович, В.Е. Родионов. ФТП, **11**, 35 (1977).
- [23] А.А. Гуткин, Н.С. Аверкиев, М.А. Решиков, В.Е. Седов. В кн.: *Оптика полупроводников. Труды международной конференции* (Ульяновск, Изд-во УлГУ, 1998) с. 122.

Редактор Т.А. Полянская

Change in the energy of Jahn–Teller configurations of vacancy–donor complexes under uniaxial deformation

N.S. Averkiev, A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov

loffe Physicotechnical Institution,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Evaluation has been made of the energy splitting of equivalent Jahn-Teller configurations of $\langle \text{Ga vacancy } (V_{\text{Ga}}) \rangle$ – $\langle \text{tellurium } (\text{Te}_{\text{As}}) \rangle$ complexes in response to uniaxial pressure along the [111] and [001] axes. To make this we have used polarization of the complexes luminescence as a function of pressure value at temperatures 2 and 77 K. To describe the influence of the donor (Te_{As}) and the Jahn-Teller effect on initial t_2 -orbitals of the vacancy in the complex we have employed a phenomenological model which considers these characteristics as effect of uniaxial stresses. The model allows to relate experimental values of the energy splitting of equivalent configurations under pressure to ratio of splittings of initial t_2 -state due to the donor and the Jahn-Teller effect. A correlation between calculations and experimental data shows that a contribution of the Jahn-Teller effect into the formation of the $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ complex absorbing state is more significant than that of the donor when related to the latter.