

ВЛИЯНИЕ СМЕШИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НА СТРОЕНИЕ И ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ АКЦЕПТОРОВ В GaAs

Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е.,
Смирнов Н. А., Цацульников А. Ф.

Модель анизотропного тетрагонального двойного акцептора в кристаллах типа GaAs, анизотропия которого обусловлена эффектом Яна—Теллера, а исходное основное состояние имеет Γ_8 -симметрию, обобщена с учетом смешивания ян-теллеровской E -модой колебаний состояний различных типов. Анализ выполнен в рамках теории возмущений, предполагающей относительную малость подмешивания возбужденных состояний к основному. Рассмотрены особенности формы нижнего листа адиабатического потенциала центра и пьезоспектроскопические свойства фотолюминесценции, обусловленной захватом электронов из зоны проводимости на нейтральный центр. Показано, что возникновение барьеров между состояниями с эквивалентными конфигурациями нейтрального акцептора определяется подмешиванием состояний типа Γ_6 и Γ_7 , а увеличение по сравнению с 4 поляризационного отношения фотолюминесценции относительно оси его внутреннего искажения связано с подмешиванием состояний типа Γ_7 . Рассмотренная модель объясняет результаты экспериментов для акцепторов Ag_{Ga}^0 , Au_{Ga}^0 в GaAs и позволяет заключить, что пространственное строение и структура основного состояния этих центров и акцептора Cu_{Ga}^0 подобны. Количественные отличия пьезоспектроскопических свойств Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 от свойств Cu_{Ga}^0 вызваны большей величиной энергии ян-теллеровской стабилизации и большим смешиванием исходного состояния с Γ_7 -состоянием.

Введение. Элементы первой группы периодической системы Cu, Ag, Au входят в GaAs акцепторные центры с уровнями соответственно на 0.15, 0.23 и 0.4 выше ν -зоны [¹⁻⁴]. Как показали исследования последних лет, свойства этих дефектов могут быть поняты, если предположить, что они представляют собой примесный атом, замещающий Ga, окружение которого в нейтральном состоянии дефекта, связывающем две дырки, в силу эффекта Яна—Теллера искажено так, что центр имеет тетрагональную симметрию с выделенной осью, параллельной одной из осей $\langle 100 \rangle$ [⁵⁻⁸]. При этом детальный теоретический анализ, позволивший построить модель примесного центра, был проведен лишь для Cu_{Ga} и предполагалось, что величины ян-теллеровского, обменного и деформационного расщеплений исходного основного состояния центра малы по сравнению с энергетическими расстояниями до возбужденных состояний [⁹].

Однако для объяснения пьезоспектроскопического поведения фотолюминесценции (ФЛ) Ag_{Ga} и Au_{Ga} , как указывалось в [^{7, 8}], по-видимому, следует считать, что ян-теллеровское взаимодействие заметно смешивает исходное основное состояние с состояниями типа Γ_7 (например, с отщепившимся от основного в силу спин-орбитального взаимодействия). Кроме того, возможно смешивание и с состояниями другой симметрии. При этом, поскольку величина энергии ян-теллеровской стабилизации в Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 может оказаться сравнимой с энергией ионизации этих акцепторов, необходимо учитывать как дискретные возбужденные состояния, так и состояния сплошного спектра.

В связи с этим в настоящей работе рассматриваются особенности электронной структуры, пространственного строения и пьезоспектроскопических свойств.

нейтрального двойного акцептора, в котором ян-теллеровское взаимодействие заметно смешивает основное и различные возбужденные состояния.

Как показывают оценки и результаты исследований CuGa [9], обменное взаимодействие двух связанных на центре дырок мало по сравнению с ян-теллеровским взаимодействием. Поэтому мы будем пренебрегать этим взаимодействием при расчетах, учитывающих все возможные возбужденные состояния электронной системы. Влияние обменного взаимодействия обсуждается в последнем разделе.

Результаты расчетов сопоставляются с данными экспериментов для AgGa и AuGa в GaAs .

1. Исходные состояния акцепторных центров AgGa и AuGa

В пренебрежении обменным взаимодействием состояния двойного акцептора описываются одночастичными волновыми функциями дырок. Исходная симметрия одночастичного потенциала примеси замещения может считаться кубической. В таком потенциале симметрия возможных состояний дырки соответствует представлениям Γ_8 , Γ_7 , Γ_6 группы T_d . В результате эффекта Яна—Теллера, понижающего локальную симметрию центра до D_{2d} [6], состояния, отвечающие двумерным представлениям Γ_7 и Γ_6 , переходят соответственно в состояния, отвечающие представлениям E'_1 и E'_2 . Терм Γ_8 расщепляется на два уровня симметрии — E'_1 и E'_2 [10].

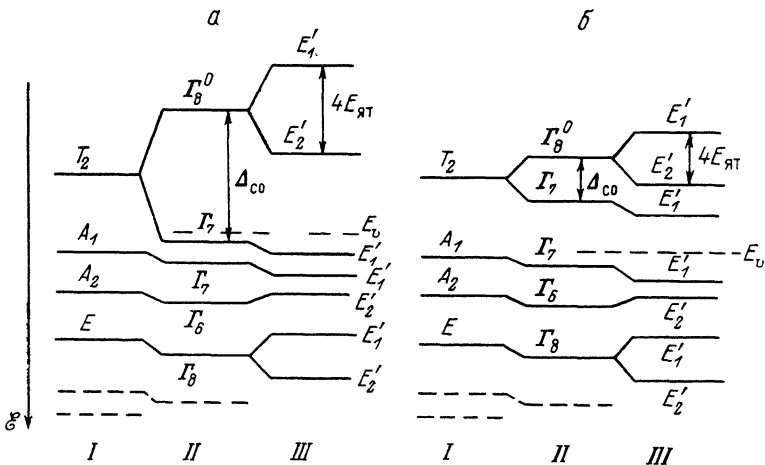


Схема возможных энергетических уровней акцептора.

I и II — исходные уровни в поле T_d -симметрии соответственно без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия; III — уровни акцептора, симметрия которого понижена до D_{2d} из-за эффекта Яна—Теллера. Линия E_v представляет собой вершину валентной зоны, ниже которой находится сплошной спектр состояний, не показанный на рисунке. Энергетическое расстояние между основным Γ_8^0 -состоянием и ближайшим Γ_7 -состоянием сравнимо с расстояниями до других возбужденных состояний (а) или меньше их (б).

Для того чтобы определить, какое из указанных состояний акцептора является основным в случае AgGa и AuGa , рассмотрим поляризацию излучения при захвате электрона из зоны проводимости на акцептор.

Волновые функции дна зоны проводимости преобразуются по представлению Γ_8 группы T_d . Это представление переходит в представление E'_2 группы D_{2d} . Излучательная рекомбинация электрона, находящегося в таком состоянии, с дыркой в состоянии E'_2 дает свет, полностью поляризованный в плоскости, перпендикулярной зеркально-поворотной оси S_4 примесного комплекса атом замещения + ближайшее окружение (выделенная ось акцепторных центров CuGa , AgGa , AuGa). При рекомбинации с дыркой в состоянии E'_1 поляризация излучения, распространяющегося в направлении, перпендикулярном оси S_4 , в зависимости от связей состояния E'_1 может быть различной. Как показывают экспери-

менты [^{7, 8}], излучение отдельных центров AgGa и AuGa в основном поляризовано в плоскости, проходящей через ось S_4 (поляризационное отношение излучения r , т. е. отношение интенсивностей света, поляризованного параллельно и перпендикулярно оси S_1 , составляет $\sim 6\div 8$). Это позволяет заключить, что основным состоянием указанных нейтральных акцепторов является состояние типа E'_1 . Если это состояние произошло только из-за расщепления состояния типа Γ_8 , то r должно равняться 4. Если же состояние E'_1 произошло только из состояния Γ_7 , то $r=1$ [¹⁰]. Поскольку наблюдаемая величина r существенно отличается от этих значений, следует заключить, что основное состояние E'_1 акцептора с симметрией D_{2d} возникло в результате смешивания состояний различной симметрии. Более детальный анализ (см. раздел 2) показывает, что при $r > 4$ состояние E'_1 в основном сформировано из волновых функций состояний типа Γ_8 , к которым подмешаны волновые функции типа Γ_7 . Учет небольшого обменного взаимодействия качественно не влияет на эти выводы, поскольку такое взаимодействие только понижает поляризацию излучения.

Следует отметить, что рассматриваемый спектр состояний включает в себя также состояния ионизованного акцептора с делокализованной дыркой в валентной зоне и потому содержит все состояния сплошного спектра валентной зоны. Схематическое изображение полного спектра одночастичных энергетических уровней рассматриваемых акцепторов приведено на рисунке (относительное расположение возбужденных уровней разной симметрии выбрано произвольно, основным является уровень E'_1 , произошедший из состояния типа Γ_8).

2. Характеристики основного состояния и нижнего листа адиабатического потенциала нейтрального акцептора

Рассмотрим теперь более подробно смешивание состояний Γ_8 , Γ_7 и Γ_6 в результате электронно-колебательного взаимодействия, приводящего к эффекту Яна—Теллера. Будем считать, что этот эффект обусловлен взаимодействием с двукратно вырожденными колебаниями E -типа тетраэдрического комплекса $\text{AgGa}(\text{AuGa})+4\text{As}$. Возмущение, вносимое E -колебаниями, как и в работе [⁹], удобно описывать с помощью величин

$$q_2 = 3/2 b' Q_2, \quad q_3 = 3/2 b' Q_3, \quad (1)$$

которые зависят от обобщенных координат E -колебаний Q_2 , Q_3 и константы взаимодействия дырок с этими колебаниями b' .

Из соображений симметрии можно показать, что подмешивание каждого из возбужденных состояний к исходному основному состоянию определяется одной константой. Ненулевые матричные элементы оператора \hat{H} , описывающего взаимодействие дырки в основном Γ_8^0 -состоянии с E -колебаниями, имеют вид

$$\begin{aligned} \langle 1(4), \Gamma_8^0 | \hat{H} | 1(4), \Gamma_8^0 \rangle &= -\langle 2(3), \Gamma_8^0 | \hat{H} | 2(3), \Gamma_8^0 \rangle = q_2, \\ \langle 1, \Gamma_8^0 | \hat{H} | 3, \Gamma_8^0 \rangle &= \langle 2, \Gamma_8^0 | \hat{H} | 4, \Gamma_8^0 \rangle = q_3, \\ \langle 1(4), \Gamma_8^0 | \hat{H} | 1(4), \Gamma_8^i \rangle &= -\langle 2(3), \Gamma_8^0 | \hat{H} | 2(3), \Gamma_8^i \rangle = \gamma'_i q_2, \\ \langle 1, \Gamma_8^0 | \hat{H} | 3, \Gamma_8^i \rangle &= \langle 2, \Gamma_8^0 | \hat{H} | 4, \Gamma_8^i \rangle = \gamma'_i q_3, \\ \langle 1, \Gamma_8^0 | \hat{H} | 2, \Gamma_n^i \rangle &= -\langle 2, \Gamma_8^0 | \hat{H} | 1, \Gamma_n^i \rangle = \beta'_{n,i} q_3 \sqrt{2}, \\ -\langle 3, \Gamma_8^0 | \hat{H} | 2, \Gamma_n^i \rangle &= \langle 4, \Gamma_8^0 | \hat{H} | 1, \Gamma_n^i \rangle = \beta'_{n,i} q_2 \sqrt{2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $n=6, 7$, а $\langle m, \Gamma_8^0 |$, $\langle m, \Gamma_8^i |$ и $\langle m, \Gamma_n^i |$ — соответственно волновые функции исходных основного (Γ_8^0) и возбужденных (Γ_8^i , Γ_n^i) состояний. Для Γ_8^0 (i) $m=1, 2, 3, 4$ отвечает проекциям момента дырки $J=3/2$, равным $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$, для Γ_8^i (i) $m=1, 2$ и отвечает проекциям момента $J=1/2$, равным $+1/2, -1/2$. Величины γ'_i и $\beta'_{n,i}$ — вещественные безразмерные константы связи.

Обозначим энергетические расстояния от основного Γ_8^0 -состояния до возбужденных Γ_8^i - и Γ_n^i -состояний через Δ_8^i и Δ_n^i соответственно. В приближении

$|q_2|, |q_3| \ll \Delta_n^i, \Delta_n^i$ по теории возмущений можно получить выражение электронной энергии E_{\pm} подуровней основного состояния, расщепившихся вследствие взаимодействия с E -колебаниями,

$$E_{\pm} = - \left(\sum_i \frac{(\gamma_i')^2}{\Delta_n^i} + \sum_{n=6,7} \frac{(\beta'_{n,i})^2}{\Delta_n^i} \right) (q_2^2 + q_3^2) \pm \left\{ \sqrt{q_2^2 + q_3^2} + \frac{q_2(q_2^2 - 3q_3^2)}{\sqrt{q_2^2 + q_3^2}} \sum_{n=6,7} \frac{(\beta'_{n,i})^2}{\Delta_n^i} \right\}. \quad (3)$$

Состояния с уровнями E_+ и E_- при $q_2, q_3 \neq 0$ и $\Delta_n^i \neq \infty$ уже не отвечают определенной проекции полного момента на выделенную ось примесного центра.

Если подмешиванием возбужденных состояний можно пренебречь ($\Delta_n^i = \infty, \Delta_n^i = \infty$), то выражение (3) переходит в соответствующую формулу работы [9] для акцептора, связывающего одну дырку, линейно взаимодействующую с E -модой колебаний. Как видно из (3), подмешивание возбужденных состояний приводит к нелинейной зависимости E_{\pm} от q_2, q_3 и аналогично учету квадратичного электрон-фононного взаимодействия [6]. Нижний лист адиабатического потенциала (АП) центра W_- , представляющий собой сумму упругой энергии E -колебаний и электронной энергии двух связанных дырок $2E_-$, описывается выражением

$$W_- = \frac{K}{2} (Q_2^2 + Q_3^2) + 2E_-, \quad (4)$$

где K — коэффициент упругости E -моды. Поверхность W_- в пространстве обобщенных координат в этом случае содержит 3 минимума, координаты которых в плоскости Q_2, Q_3 удовлетворяют соответственно выражениям $Q_3 = 0, Q_3 = -\sqrt{3}Q$ и $Q_3 = \sqrt{3}Q$. Положение этих минимумов в системе координат Q_2, Q_3 соответствует расстоянию ρ_0 от начала координат:

$$\rho_0 = \frac{3}{2} \frac{(2b')^2}{K} \left[1 + \frac{9}{4} \frac{(2b')^2}{K} \left(\sum_i \frac{(\gamma_i')^2}{\Delta_n^i} + 2 \sum_{n=6,7} \frac{(\beta'_{n,i})^2}{\Delta_n^i} \right) \right]. \quad (5)$$

Подобные искажения соответствуют D_{2d} симметрии комплекса $\text{AuGa} (\text{AgGa}) + 4\text{As}$, выделенная ось которого направлена вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$ кристалла. Из (4) и (3) следует, что появление минимумов обусловлено подмешиванием Γ_6^- и Γ_7^- состояний, в то время как подмешивание возбужденных Γ_8^- состояний приводит лишь к перенормировке упругой константы K . При этом энергия ян-теллеровской стабилизации $E_{\text{ЯТ}}$ оказывается равной

$$E_{\text{ЯТ}} = \frac{9}{8} \frac{(2b')^2}{K} \left[1 + \frac{9}{4} \frac{(2b')^2}{K} \left(\sum_i \frac{(\gamma_i')^2}{\Delta_n^i} + 2 \sum_{n=6,7} \frac{(\beta'_{n,i})^2}{\Delta_n^i} \right) \right]. \quad (6)$$

В рамках рассматриваемого приближения $q_2/\Delta_n^i \ll 1, q_3/\Delta_n^i \ll 1$ значение E_{\pm} , согласно (3), определяется в основном величиной $Q_2^2 + Q_3^2 = \rho^2$ и слабо зависит от отношения q_2/q_3 . Последнее означает, что «кольцевой желоб», дно которого лежит при $\rho \simeq \rho_0$, представляющий собой нижний лист АП $W_- (Q_2, Q_3)$, в линейном приближении ($\Delta_n^i \rightarrow \infty$) относительно слабо изменяется за счет слагаемого, содержащего $(q_2^2 - 3q_3^2)$ в (3). Поэтому высота барьера V , разделяющего эквивалентные минимумы $W_- (Q_2, Q_3)$, определяется только величиной этого слагаемого и, как легко можно получить, равна

$$V \simeq 4E_{\text{ЯТ}}^2 \sum_{n=6,7} \frac{(\beta'_{n,i})^2}{\Delta_n^i}. \quad (7)$$

Рассмотрим теперь поляризацию света, испускаемого при излучательном захвате электрона на центр, находящийся в одной из равновесных эквивалент-

ных конфигураций при низкой температуре. Обозначим выделенную ось этой конфигурации через Z и для определенности будем считать, что в минимуме АП, соответствующем этой конфигурации, $q_3=0$. Кроме того, будем пренебрегать изменениями q_2 и q_3 из-за нулевых колебаний системы, т. е. будем считать, что излучательный захват электрона происходит, когда центр находится в минимуме АП ($q_2=q_{20}=3/2 b' \rho_0$, $q_3=0$).

Поскольку состояние электрона на дне зоны проводимости отвечает представлению Γ_8 , оптические дипольные переходы разрешены только в Γ_8 - и Γ_7 -состояния. При этом вероятность перехода в каждое из этих состояний определяется одной независимой вещественной константой. Вычисляя волновую функцию основного E_1 -состояния нейтрального анизотропного центра с помощью гамильтониана \hat{H} [см. выражение (2)] с точностью до членов порядка q_2/Δ_n^i , q_3/Δ_n^i ($n=6, 7, 8$), можно получить следующее выражение для поляризационного отношения излучения, распространяющегося вдоль направления Y , перпендикулярного оси Z :

$$r_n = \frac{I_z}{I_x} \simeq 4 \frac{1 + 2 \left(\sum_i \frac{\gamma'_i d_i^k}{\Delta_i^k d_0} + \sum_i \frac{\beta'_{7,i} d_i^k}{\Delta_i^k d_0} \right) q_2}{1 + 2 \left(\sum_i \frac{\gamma'_i d_i^k}{\Delta_i^k d_0} - 2 \sum_i \frac{\beta'_{7,i} d_i^k}{\Delta_i^k d_0} \right) q_2}, \quad (8)$$

где I_z и I_x — интенсивности света с электрическим вектором, параллельным оси Z или X , d_0 , d_i^k и d_i^l — величины дипольных матричных элементов для излучательной рекомбинации электрона с дыркой в исходных Γ_8^0 -, Γ_8^i - и Γ_7^i -состояниях.

Соотношение (8) показывает, что интенсивности излучения, поляризованного вдоль осей Z и X , зависят от подмешивания состояний типа как Γ_7 , так и Γ_8^i , тогда как поляризационное отношение в рассматриваемом приближении зависит только от подмешивания Γ_7 -состояний. Используя (5) и (8), получим

$$r_n \simeq 4 \left(1 + 6E_{ЯТ} \sum_i \frac{\beta'_{7,i} d_i^l}{\Delta_i^l d_0} \right) = 4(1 + \eta). \quad (9)$$

Из формул (9) и (7) следует, что в случае, если величина r_n превышает 4, между эквивалентными конфигурациями центра должен существовать потенциальный барьер. Отметим также, что из (8) видно, что величина поляризационного отношения может меняться по спектру линии излучения из-за различной степени подмешивания возбужденных состояний при изменении обобщенных координат центра в процессе колебательного движения.

3. Пьезоспектроскопические свойства излучения при захвате электрона на центр

Рассмотрим теперь изменения АП, индуцированные нагрузкой вдоль оси [001]. Учет деформации, вводимой этой нагрузкой, сводится к замене в (2) q_2 на $q_2 + b\epsilon_1$, $\gamma_i q_2$ на $\gamma_i q_2 + \gamma_i b\epsilon_1$ и $\beta'_{n,i} q_2$ на $\beta'_{n,i} q_2 + \beta'_{n,i} b\epsilon_1$, где b — константа деформационного потенциала в расчете на одну дырку для исходного основного состояния центра, $\epsilon_1 = \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} = \epsilon_{zz} - \epsilon_{yy}$ (ϵ_{ii} — компоненты тензора деформации), а безразмерные константы γ_i и $\beta'_{n,i}$ — определяют смешивание исходного основного состояния с возбужденными за счет внешней деформации. Матричные элементы, содержащие q_3 , остаются без изменений.

Подставляя измененные матричные элементы в выражение для энергии и предполагая относительную малость деформационного расщепления

$$2b\epsilon_1 \ll E_{ЯТ}, \quad (10)$$

можно получить выражение для изменения положения наиболее низкоэнергетического минимума АП при давлении вдоль оси [001]

$$\begin{aligned}
W_{-\min} = & W_-(Q_2 = \rho_0, Q_3 = 0, \varepsilon_1 = 0) - 2b\varepsilon_1 \times \\
& \times \left[1 + 2E_{ЯТ} \left(\sum_i \frac{\gamma_i \gamma'_i}{\Delta_i^{\frac{1}{2}}} + 2 \sum_{n=6,7} \frac{\beta_{n,i} \beta'_{n,i}}{\Delta_n^{\frac{1}{2}}} \right) \right] - \frac{1}{2} (2b\varepsilon_1)^2 \times \\
& \times \left[\sum_i \frac{(\gamma'_i)^2}{\Delta_i^{\frac{1}{2}}} + 2 \sum_{n=6,7} \frac{(\beta'_{n,i})^2}{\Delta_n^{\frac{1}{2}}} \right]. \quad (11)
\end{aligned}$$

Выражение (11) записано с точностью до членов порядка $(b\varepsilon_1)^2$. Отметим, что, как следует из этого выражения, смешивание возбужденных состояний за счет эффекта Яна—Теллера ($\gamma'_i \neq 0$, $\beta'_{n,i} \neq 0$) вызывает изменение энергетического сдвига минимума АП с деформацией даже в том случае, если сама однородная деформация не изменяет исходных волновых функций состояний ($\gamma_i = 0$, $\beta_{n,i} = 0$). Однако в линейном по $b\varepsilon_1$ приближении энергия $W_{-\min}$ при $\gamma_i = 0$, $\beta_{n,i} = 0$ изменяется с ε_1 , так же как в отсутствие смешивания из-за электронно-колебательного взаимодействия:

$$W_{-\min} = W_-(Q_2 = \rho_0, Q_3 = 0, \varepsilon_1 = 0) - 2b\varepsilon_1, \quad (12)$$

т. е. определяется той же самой константой деформационного потенциала $2b$. В то же время смещение побочных минимумов АП, отвечающих другим ориентациям центра, относительно оси P даже в линейном по $b\varepsilon_1$ приближении описывается более сложным выражением, и энергетическое расщепление основного и побочных минимумов W_- только приближенно равно $3b\varepsilon_1$.

Если деформация вдоль оси $[001]$ не изменяет волновые функции ($\beta_{n,i} = 0$), то для центра, находящегося в основном минимуме АП, поляризационное отношение излучения, связанного с захватом электрона на центр и распространяющегося перпендикулярно оси P , определяется выражением (9). В случае, если смешиванием состояний из-за однородной деформации пренебречь нельзя ($\beta_{n,i} \neq 0$), то излучение центров, выстроенных вдоль оси давления (т. е. находящихся в основном минимуме АП), характеризуется поляризационным отношением

$$r_{\pi} = 4 \left[1 + 6E_{ЯТ} \sum_i \frac{d_i \beta'_{7,i}}{d_0 \Delta_i^{\frac{1}{2}}} \left(1 + \frac{\beta_{7,i}}{\beta'_{7,i}} \frac{b\varepsilon_1}{E_{ЯТ}} \right) \right]. \quad (13)$$

Для центров, ориентированных перпендикулярно оси P , поляризация (r_{π}) излучения, распространяющегося перпендикулярно их выделенной оси, зависит от $b\varepsilon_1$ более сложно и включает в себя члены, содержащие отношения $b\varepsilon_1/E_{ЯТ}$, $b\varepsilon_1/\Delta_7^{\frac{1}{2}}$ и $b\varepsilon_1/\Delta_8^{\frac{1}{2}}$. Величина r_{π} изменяется в зависимости от направления излучения в плоскости, перпендикулярной выделенной оси центра.

В случае давления вдоль оси $[111]$ ориентации центров эквивалентны и суммарное излучение всех центров, распространяющееся по любому направлению в плоскости, перпендикулярной оси P , характеризуется поляризационным отношением

$$\begin{aligned}
r_{111} = & 1 + \frac{6\sqrt{3}}{E_{ЯТ}} \frac{d\varepsilon_{xy}}{d} \left[1 - E_{ЯТ} \sum_i \frac{(\beta'_{7,i})^2}{\Delta_i^{\frac{1}{2}}} + \right. \\
& \left. + 2E_{ЯТ} \sum_i \frac{d_i}{d_0} \frac{\delta_{7,i}}{\Delta_i^{\frac{1}{2}}} + 2E_{ЯТ} \sum_i \frac{d_k}{d} \frac{\delta_{8,i}}{\Delta_k^{\frac{1}{2}}} \right], \quad (14)
\end{aligned}$$

где d — константа деформационного потенциала, описывающего изменение энергии одной связанной дырки при давлении вдоль оси $\langle 111 \rangle$, ε_{xy} — компонента тензора деформации, $\delta_{7,i}$, $\delta_{8,i}$ — константы связи $\Gamma_{7,i}^{\frac{1}{2}}$ и $\Gamma_{8,i}^{\frac{1}{2}}$ -состояний с основным Γ_8^0 -состоянием при однородной деформации вдоль оси $[111]$.

Как видно из экспериментов [7, 8], интегральное поляризационное отношение r^* полосы излучения, обусловленной захватом электронов на центры Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 в $GaAs$, при полном выстраивании этих центров составляет ~ 6 для Ag_{Ga}^0 и ~ 8 для Au_{Ga}^0 . При этом поляризация излучения не постоянна по спектру полосы ФЛ, что связано с зависимостью степени подмешивания возбужденных состояний от координаты колебательного движения и, возможно, с влиянием обменного взаимодействия. Однако для оценок параметров, определяющих смешивание состояний, мы будем предполагать, что интегральное поляризационное отношение соответствует излучению центра, искажение которого определяется координатами минимума АП, при которых в случае низкой температуры находится максимум волновой функции колебательного движения.

Таким образом, поляризационное отношение излучения центра, находящегося в определенном минимуме АП, относительно оси его внутреннего искажения r_n составляет ~ 6 для Ag_{Ga} и ~ 8 для Au_{Ga} .¹ Тогда, согласно выражению (9), указанные величины r_n означают, что $\eta(Ag) \simeq 0.5$, $\eta(Au) \simeq 1$.

Заметим, что параметром малости в выражении (9) является не величина $E_{ЯТ} \sum_i \frac{\beta_{7,i}^2}{\Delta_i^2}$, а именно η , значение которой сравнимо с 1. Поэтому (9) будет использоваться только для качественного объяснения экспериментальных зависимостей и оценки характеристик центров Ag_{Ga} и Au_{Ga} в $GaAs$.

Определим теперь возможные величины энергии ян-теллеровской стабилизации центров Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 . Как показывают пьезоспектроскопические эксперименты [7, 8], при деформации вдоль оси [111] подавление эффекта Яна—Теллера [11] не наступает вплоть до давлений в 10 кбар. Поляризационное отношение излучения центров r_{111}^* при этом давлении составляет ~ 1.5 [7, 8] и приблизительно равно поляризационному отношению излучения центра Cu_{Ga}^0 в случае $P \parallel [111]$ при $P \simeq 2$ кбар [12]. Следует ожидать, что исходные константы деформационного потенциала центров Cu_{Ga}^0 , Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 примерно равны [7, 8, 13]. Тогда в предположении, что члены, содержащие отношения $E_{ЯТ}/\Delta_i^2$ и $E_{ЯТ}/\Delta_i^2$ в (14), малы по сравнению с 1 (т. е. смешивание состояний деформацией мало), приведенное выше сопоставление данных для Cu_{Ga}^0 , Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 означает, что величина $E_{ЯТ}$ для центров Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 приблизительно в 5 раз превышает $E_{ЯТ}$ для Cu_{Ga}^0 . Так как $E_{ЯТ}(Cu) \simeq 12 \div 16$ мэВ [6], можно считать, что $E_{ЯТ}(Ag, Au) \simeq 50 \div 100$ мэВ, что согласуется с данными [13].

Использование оценок $\eta(Ag)$, $\eta(Au)$ и приведенных значений $E_{ЯТ}(Ag)$ и $E_{ЯТ}(Au)$ дает следующие оценки суммы, входящей в (9), для центров Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 :

$$\sum_i \frac{d_i^2}{d_0} \frac{\beta_{7,i}^2}{\Delta_i^2} \simeq 3.3 \div 0.8 \text{ эВ}^{-1}. \quad (10)$$

С другой стороны, положение полосы излучения при захвате электронов центрами Ag_{Ga}^0 или Au_{Ga}^0 с увеличением давления вдоль оси [001] меняется линейно (с точностью ~ 2 мэВ) по крайней мере до $P = 5$ кбар ($\epsilon_1 = -8 \cdot 10^{-3}$) [7, 8]. Величина $2b$ равна константе деформационного потенциала нейтрального центра B_T и, как было оценено в [6, 13], для Cu_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 составляет $-(3 \div 4)$ эВ. Разумно предположить, что и для центра Ag_{Ga}^0 параметр B_T имеет близкую величину. Тогда $2b\epsilon_1$ при $P \simeq 5$ кбар для исследуемых центров составляет ~ 30 мэВ. Поскольку сдвиг дна зоны проводимости $GaAs$ при тех же величинах давлений линеен, линейность смещения полосы ФЛ в соответствии с выражением (11) означает, что

¹ При этом мы пренебрегаем упоминавшимся в разделе 3 изменением r_n , связанным с давлением, поскольку увеличение экспериментального значения r^* при росте P в области полного выстраивания мало [7, 8].

$$b\epsilon_1 \left[\sum_i \frac{(\gamma_i')^2}{\Delta_i^2} + 2 \sum_{n=6,7} \frac{(\beta_{n,i}')^2}{\Delta_n^2} \right] \ll 1.$$

Подстановка в это неравенство величины $b\epsilon_1$ дает

$$\sum_i \frac{(\gamma_i')^2}{\Delta_i^2} + 2 \sum_{n=6,7} \frac{(\beta_{n,i}')^2}{\Delta_n^2} \ll 60 \text{ эВ}^{-1}. \quad (16)$$

Видно, что соотношения (15) и (16) не противоречат друг другу и могут удовлетворяться одновременно.

В частном случае, соответствующем доминирующей роли в подмешивании одного возбужденного состояния типа Γ_7 , возникающего, как и основное Γ_6^2 , из-за спин-орбитального расщепления исходного состояния типа T_2 (Γ_{15}), $\Delta_7 = \Delta_{c_0}$, $d_7/d_0 \simeq 1$, $\beta_{n,i}' \simeq 1$ и из (15) получаем, что $\Delta_{c_0} \simeq 0.3 \div 1.2$ эВ, что по порядку величины совпадает со значением спин-орбитального расщепления ν -зоны GaAs.

Рассмотрим величины потенциальных барьеров, разделяющих эквивалентные конфигурации анизотропных акцепторов. Как видно из выражений (7) и (9), в случае, если поляризационное отношение излучения отдельного центра превышает величину 4, между эквивалентными конфигурациями центров должны возникать потенциальные барьеры. Такой барьер, приводящий к замораживанию ориентации комплекса $\text{Au}_{\text{Ga}} +$ окружение при низких температурах, действительно наблюдается и составляет ~ 40 мэВ [13]. Согласно (7), при $E_{\text{ЯТ}} \simeq 50 \div 100$ мэВ это дает

$$\sum_{n=6,7} \frac{(\beta_{n,i}')^2}{\Delta_n^2} \simeq 4 \div 1 \text{ эВ}^{-1}.$$

Это соотношение не противоречит оценкам (15), (16) и в указанном выше частном случае доминирования одного возбужденного состояния типа Γ_7 дает $\Delta_7 = \Delta_{c_0} = 0.25 \div 1$ эВ, что прекрасно совпадает с оценкой, полученной из (15). Отметим, что приведенные выше оценки величины $\sum_{n=6,7} (\beta_{n,i}')^2 / \Delta_n^2$ показывают, что пренебрежение

этим членом в (14) возможно.

Для центров Ag_{Ga}^0 детальное исследование явлений, связанных с барьерами между эквивалентными ориентациями, не проводилось. Однако о существовании такого барьера может свидетельствовать относительно медленное увеличение r^* с ростом P в случае $P \parallel [001]$ при температуре ~ 2 К [7]. Такое увеличение r^* может объясняться преобладанием рекомбинационно-стимулированного процесса переориентации при низких температурах в условиях, когда из-за сравнительно высокого барьера переориентации в отсутствие рекомбинации не происходит [13].

Подобные барьеры наблюдались и в случае центра Cu_{Ga}^0 [6], однако величина их составляла ~ 10 мэВ, т. е. была значительно меньше, чем для центра Au_{Ga}^0 . В соответствии с этим и величина r^* для Cu_{Ga}^0 была близка к 4. Таким образом, введенное феноменологически в работе [6] квадратичное взаимодействие дырок с E -колебаниями для центра Cu_{Ga}^0 можно связать с влиянием небольшого подмешивания возбужденных Γ_7 - и Γ_6 -состояний.

В представленном анализе не принято во внимание обменное взаимодействие двух дырок, связанных нейтральными акцепторами Au_{Ga}^0 , Ag_{Ga}^0 . Для оценки его роли мы рассмотрели упрощенную модель, в которой единственным возбужденным состоянием, смешивающимся с основным из-за эффекта Яна—Теллера, является дискретное состояние типа Γ_7 , отщепившееся от основного вследствие спин-орбитального взаимодействия. Как показали расчеты в этой модели, до тех пор, пока константа обменного взаимодействия δ (см. [9]) не превышает $0.3 E_{\text{ЯТ}}$, влиянием обменного взаимодействия на поляризацию излучения каждого центра можно пренебречь.

Если $\delta \approx E_{\text{ЯТ}}, r_{\text{Я}}$ заметно уменьшается по сравнению со случаем $\delta=0$. Оценка величины $E_{\text{ЯТ}}/\Delta_{\text{с.о.}}$ из экспериментальных значений r^* без учета обменного взаимодействия в этом случае дает заниженные значения. Однако это различие относительно невелико (например, при $\delta=E_{\text{ЯТ}}$ и $r_{\text{Я}}=7$ ошибка в оценке $E_{\text{ЯТ}}/\Delta_{\text{с.о.}}$ в предположении $\delta=0$ составляет $\sim 30\%$). Как показывают проведенные в [6, 9] оценки, величина δ для Cu_{Ga}^0 в GaAs не превышает 3 мэВ. Отсюда на основании результатов работы [14] можно ожидать, что для рассматриваемых нами более глубоких акцепторов Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 значение δ не превосходит 20 мэВ. Поскольку для этих центров $E_{\text{ЯТ}} \approx 50 \div 100$ мэВ, влиянием обменного взаимодействия на рассматриваемые выше пьезоспектроскопические свойства ФЛ вблизи максимума полосы излучения при низких температурах можно пренебречь. Следует ожидать, что обменное взаимодействие, делая разрешенными излучательные переходы центра в состоянии с проекцией момента оставшейся дырки $\pm 3/2$ (наряду с состоянием с проекцией момента $\pm 1/2$), изменяет поляризационное отношение излучения $r(\hbar\omega)$ во всей полосе ФЛ. Это изменение зависит от $\hbar\omega$, и, таким образом, обменное взаимодействие, как и подмешивание возбужденных состояний ян-теллеровской модой колебаний, формирует спектральную зависимость $r(\hbar\omega)$. Эта зависимость в данной работе не рассматривается.

Заключение. Проведенный анализ и данные работ [6-8, 13] позволяют заключить, что пространственное строение и структура основного состояния нейтральных акцепторных центров, вводимых атомами элементов первой группы Периодической системы Cu, Ag, Au, замещающими атом Ga в GaAs, подобны.

Во всех случаях основное состояние сформировано главным образом из волновых функций Γ_8 -симметрии, к которым вследствие взаимодействия с E -колебаниями тетраэдрического комплекса атом примеси + ближайшее окружение в различной степени подмешиваются состояния типа Γ_7 и, возможно, Γ_6 и Γ_8 . Отличия пьезоспектроскопического поведения ФЛ центров Ag_{Ga}^0 и Au_{Ga}^0 от поведения ФЛ Cu_{Ga}^0 могут быть объяснены большей величиной эффекта Яна—Теллера и большим смешиванием исходных Γ_8^0 - и Γ_7 -состояний (см. рисунок) ян-теллеровской модой колебаний. Это смешивание по величине достаточно для того, чтобы существенно увеличить поляризационное отношение ФЛ, вызванной излучательным захватом электронов из s -зоны на основной уровень акцептора, и создать барьер в несколько десятков мэВ между эквивалентными равновесными ориентациями примесного комплекса, но еще не вводит заметной нелинейности в смещение уровней при увеличении одноосного давления до нескольких кбар. При этом подмешивание возбужденных состояний типа Γ_6 и Γ_8 , хотя и возможно, но по порядку величины не должно превышать подмешивания Γ_7 -состояний.

Отметим также, что, если исходное Γ_8^0 -состояние Au_{Ga}^0 и Ag_{Ga}^0 произошло вследствие спин-орбитального расщепления T_2 -состояния, как показано на рисунке, результаты проведенного анализа позволяют оценить минимальную величину спин-орбитального расщепления. Действительно, в этом случае для отщепившегося Γ_7 -состояния $\beta'_7 \approx 1$ и приведенные выше оценки показывают, что оно должно иметь энергию, более чем на 0.25 эВ превышающую энергию Γ_8^0 -состояния, т. е. спин-орбитальное расщепление сравнительно велико.

Список литературы

- [1] Furukawa Y. // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. N 12. P. 1869—1877.
- [2] Yan Z. X., Milnes A. G. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 6. P. 1353—1356.
- [3] Blättle M., Schairer W., Willmann F. // Sol. St. Commun. 1970. V. 8. N 16. P. 1265—1268.
- [4] Pistol M. E., Nilsson S., Samuelson L. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 12. P. 8293—8295.
- [5] Averkiev N. S., Gutkin A. A., Merkulov I. A., Osipov E. B., Sedov V. E. // 19 Int. Conf. Phys. Semicond. / Ed. by W. Zawadzki. 1988. V. 2. P. 1075—1078.
- [6] Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е., Цацульников А. Ф. // ФТТ. 1990. Т. 32. В. 9. С. 2667—2676.
- [7] Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е., Цацульников А. Ф. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 11. С. 2072—2074.
- [8] Гуткин А. А., Седов В. Е., Цацульников А. Ф. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 3. С. 508—512.
- [9] Аверкиев Н. С., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 3. С. 415—420.

- [10] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., 1972. 640 с.
- [11] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 7. С. 2046—2051.
- [12] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 97—102.
- [13] Аверкиев Н. С., Аширов Т. К., Гуткин А. А., Осипов Е. Б., Седов В. Е., Цацульников А. Ф. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 11. С. 1967—1975.
- [14] Аверкиев Н. С., Ребане Ю. Т., Ясиевич И. Н. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 1. С. 96—100.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Получена 10.06.1991
Принята к печати 19.06.1991