

Термический перенос заряда и поляризация широкой полосы люминесценции с максимумом при энергии фотонов вблизи 1.2 эВ в n -GaAs:Te при одноосной деформации

© А.А. Гуткин, М.А. Рециков

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

(Получена 9 июля 2002 г. Принята к печати 22 июля 2002 г.)

Рассмотрено влияние температуры на индуцированную давлением вдоль оси [111] поляризацию широкой полосы фотолюминесценции, связанной с комплексами $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ в GaAs:Te. Показано, что в некотором интервале температур вводимое давлением различие энергий активации термической эмиссии дырок для комплексов разной ориентации приводит к резкому увеличению интегральной поляризации излучения, вызванного рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными на комплексах, по сравнению с поляризацией этого излучения при более низкой температуре. Экспериментальные исследования при давлении 10 кбар обнаружили подобное поведение поляризации в диапазоне температур 140–190 К. Аппроксимация экспериментальных зависимостей расчетными кривыми показала применимость предложенной ранее модели совокупности дефектов, вызывающих рассматриваемую полосу люминесценции, а также позволила уточнить их некоторые параметры и оценить изменение энергии активации термической эмиссии дырок с центров разной ориентации под влиянием давления вдоль оси [111].

1. Введение

Внешняя одноосная деформация кристалла полупроводника нарушает эквивалентность одноподобных анизотропных центров, по разному ориентированных относительно направления деформации, и вносит различные изменения в глубину энергетических уровней, вводимых этими центрами в запрещенную зону. Для центров с широкими полосами люминесценции такое расщепление уровней практически не изменяет спектр излучения, но приводит к существенному различию в энергии активации термической эмиссии носителей с центров разной ориентации. Поэтому при повышении температуры скорость термической эмиссии носителей, локализованных на центрах в излучающем состоянии, становится сравнимой со скоростью излучательного захвата носителей противоположного знака (и больше ее) сначала только для центров с определенной ориентацией относительно оси деформации. Поскольку термический выброс носителей с этих центров при низком уровне возбуждения люминесценции сопровождается их повторным захватом на центры любой ориентации с равной вероятностью, в стационарных условиях в излучающем состоянии будет находиться больше центров с ориентацией, отвечающей наибольшей энергии активации термической эмиссии захваченных ими носителей. Подобный перенос носителей заряда от центров одной ориентации относительно оси деформации к центрам другой ориентации приводит к частичному или полному устранению первых из процесса рекомбинации, сопровождаемого люминесценцией, и к росту интегральной поляризации этой люминесценции при повышении температуры в некотором диапазоне вследствие возникновения и увеличения преимущественной ориентации центров рекомбинации.

В настоящей работе рассмотрена феноменологическая теория этого явления для центров, подобных комплексам, формирующим широкую полосу люминесценции с максимумом при энергии фотонов 1.2 эВ в n -GaAs:Te [1–3]. С целью дальнейшего подтверждения предложенной в [3] модели этих центров и уточнения ее параметров экспериментально исследованы и сопоставлены с расчетами зависимости интегральной поляризации этой полосы от температуры (до температур $T \approx 215$ К) и величины давления (до давлений $P = 10$ кбар) вдоль направления [111].

2. Модель для расчета и основные соотношения

Ранее было показано [3], что поведение полосы фотолюминесценции 1.2 эВ в n -GaAs:Te как в случае межзонного возбуждения при одноосных давлениях, так и в случае поляризованного резонансного возбуждения, при низких температурах ($T \lesssim 78$ К) может быть объяснено, если предположить, что совокупность дефектов, вызывающих указанное излучение, содержит два типа анизотропных центров, обладающих близкими спектральными характеристиками и параметрами оптических диполей. Дефекты одного типа (по-видимому, изолированные комплексы ⟨вакансия галлия⟩–теллур, т.е. $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$) имеют ян-теллеровские дисторсии, которые способны переориентироваться и выстраиваться под влиянием одноосных давлений определенного направления, тогда как в дефектах другого типа подобное выстраивание дисторсий отсутствует. Как определено в [3], направление оси излучающего оптического диполя в каждом из дефектов близко к одной из осей типа ⟨111⟩. В дальнейшем для упрощения при рассмотрении расщепления энергетических уровней центров различ-

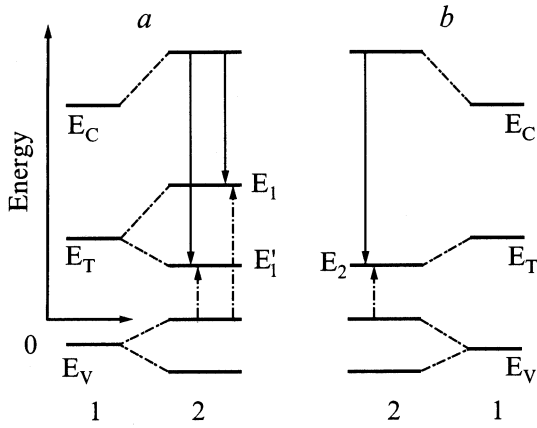


Рис. 1. Схематическое изображение взаимного расположения границ разрешенных зон (E_C и E_V) и энергетических уровней комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ в отсутствие давления (E_T) (1) и при одноосном давлении вдоль оси [111] (E_1, E_1', E_2) (2). *a* — исходная ось комплекса не совпадает с осью давления, *b* — исходная ось комплекса совпадает с осью давления.

ной ориентации мы будем приближенно полагать, что ось диполя совпадает с одной из тригональных осей кристалла. В комплексах $V_{Ga}Te_{As}$ эта ось не является исходной осью $V_{Ga}-Te_{As}$.

Рассмотрим сначала интегральную поляризацию излучения, вызываемого рекомбинацией электронов через дефекты с переориентирующимися и выстраивающимися дисторсиями (через комплексы $V_{Ga}Te_{As}$). При давлении вдоль оси [111] энергетические уровни, вводимые комплексами с различной ориентацией оптического диполя относительно оси деформации, станут различаться и совокупность ранее эквивалентных комплексов разделится на две группы, в одной из которых исходная ось $V_{Ga}-Te_{As}$ не совпадает с направлением давления, а в другой — параллельна ему. В первой из этих групп конфигурации комплекса, соответствующие различным направлениям оптического диполя, будут иметь разные энергии, тогда как в комплексах второй группы все конфигурации и при давлении останутся эквивалентными. Изменение энергетических уровней всех этих конфигураций относительно краев разрешенных зон схематически показано на рис. 1.

Наибольшую энергию связи дырки, согласно данным [3], при давлении вдоль оси [111] имеет та конфигурация комплексов первой группы, в которой ось оптического диполя близка к оси давления. Будем обозначать энергию активации термической эмиссии дырок с центров этой конфигурации через E_1 , энергию остальных конфигураций комплексов этой группы — через E_1' , а энергию комплексов второй группы — через E_2 (рис. 1).

Будем полагать, что сечения захвата электронов и дырок рассматриваемого комплекса, как и в отсутствие одноосной деформации, не зависят от ориентации дефекта и направления дисторсии, и рассмотрим стационарное

состояние системы дефектов при постоянной скорости генерации электронно-дырочных пар в полупроводнике и давлении вдоль направления [111].

Согласно выводам работы [4], изменение направления дисторсии отдельного центра может происходить только в поглощающем состоянии этого центра, т.е. направление оси оптического диполя в излучающем состоянии центра определяется направлением этого диполя в поглощающем состоянии. Пусть N_1, N_1' и N_2 — полные концентрации дефектов, которые в излучающем состоянии имеют энергии E_1, E_1' и E_2 соответственно, а p_1, p_1' и p_2 — концентрации этих же дефектов, уже находящихся в излучающем состоянии (в состоянии, соответствующем локализации на дефекте дырки). Легко показать, что в условиях слабого возбуждения ($p_1 \ll N_1, p_1' \ll N_1'$ и $p_2 \ll N_2$)

$$p_1' = p_1 \frac{1 + C_p N_V \tau \exp(-E_1/kT)}{1 + C_p N_V \tau \exp(-E_1'/kT)} \frac{N_1'}{N_1} \equiv p_1 B \frac{N_1'}{N_1}, \quad (1)$$

$$p_2 = p_1 \frac{1 + C_p N_V \tau \exp(-E_1/kT)}{1 + C_p N_V \tau \exp(-E_2/kT)} \frac{N_2}{N_1} \equiv p_1 B' \frac{N_2}{N_1}. \quad (2)$$

Здесь C_p — коэффициент захвата дырок центрами, N_V — эффективная плотность состояний валентной зоны при одноосном давлении, τ — характеристическое время рекомбинации дырок на центре с электронами зоны проводимости, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Так как направление диполя близко к направлению давления только в одной из трех возможных конфигураций каждого комплекса первой группы,

$$\frac{N_1'}{N_1} = 2 \exp(-\Delta E'/kT) \equiv C, \quad (3)$$

где $\Delta E'$ — разность между энергиями разных конфигураций комплексов первой группы при одноосном давлении P вдоль направления [111] в состоянии, отвечающем за процессы переориентации и выстраивания. Поскольку, как было сказано, этим состоянием является состояние, соответствующее захвату на комплекс электрона [4], $\Delta E'$ может отличаться от $E_1 - E_1'$. С другой стороны, при равной вероятности распределения комплексов по всем возможным направлениям их исходной оси (оси $V_{Ga}-Te_{As}$)

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1 + 2 \exp(-\Delta E'/kT)}{3} \equiv D. \quad (4)$$

Так как полоса фотолюминесценции, связанная с рассматриваемыми дефектами, в n -GaAs вызвана излучательным захватом электронов на центры, захватившие предварительно дырку, интегральная интенсивность этого излучения I_{PL} пропорциональна суммарной концентрации таких центров, т.е. в стационарном состоянии

$$I_{PL} \propto (p_1 + p_1' + p_2). \quad (5)$$

При этом вклад в p_1 центров с энергией E_1 , имеющих различные (но допустимые для этой энергии) направления осей оптических диполей, одинаков. Аналогичная ситуация имеет место и для центров, дающих вклад в p'_1 и p_2 . В этих условиях, суммируя интенсивности излучения диполей различных направлений и учитывая различия концентраций p_1 , p'_1 и p_2 , определяемые выражениями (1)–(4), легко получить интегральную интенсивность света, излучаемого в исследуемой полосе в направлении, перпендикулярном оси давления [111], с электрическим вектором, параллельным этой оси, $I_{PL}(\parallel)$, или перпендикулярным ей, $I_{PL}(\perp)$.

В дальнейшем, чтобы уменьшить число параметров, описывающих рассматриваемую систему, мы будем полагать

$$E'_1 = E_2, \quad (6)$$

т.е. $B' = B$. Основанием для такого предположения является близость осей оптических диполей центров, имеющих энергии E'_1 и E_2 , к направлениям типа $\langle 111 \rangle$, не совпадающим с осью давления [111], и следовательно, приближительное равенство углов между осью диполя и осью давления для центров с указанными энергиями. Тогда, если доля центров с переориентирующимися дисторсиями в полной концентрации центров (N), дающих вклад в изучаемую полосу фотолюминесценции, составляет A , то

$$I_{PL}(\parallel) \propto \frac{AN}{1+B(4C+1)/3} \left\{ \mu_2 + \frac{(2b+a)^2}{3} (1-2\mu_2) + CB \left[\mu_2 + \frac{a^2}{3} (1-2\mu_2) \right] + DB \left[\mu_2 + \frac{(2b-a)^2}{3} (1-2\mu_2) \right] \right\}, \quad (7)$$

$$I_{PL}(\perp) \propto \frac{AN}{1+B(4C+1)/3} \left\{ \mu_2 + \frac{(b-a)^2}{3} (1-2\mu_2) + CB \left[\mu_2 + \frac{1+b^2}{3} (1-2\mu_2) \right] + DB \left[\mu_2 + \frac{(b+a)^2}{3} (1-2\mu_2) \right] \right\}. \quad (8)$$

Здесь μ_2 — доля ротатора в излучении отдельного центра, a и b — проекции единичного орта оси диполя на оси локальной декартовой системы координат, направления которых совпадают с направлениями типа $\langle 100 \rangle$ и определяются ориентацией центра таким образом, что

$$a = \sin \varphi, \quad b = \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \varphi, \quad (9)$$

где φ — угол отклонения оси излучающего диполя от оси [110] в плоскости $(\bar{1}10)$, содержащей ось диполя, вакансию и атом теллура.

Определим теперь соответствующие интенсивности света $I_{PL}^*(\parallel)$ и $I_{PL}^*(\perp)$, излучаемого комплексами, в которых отсутствует переориентация и выстраивание дисторсий. В предположении, что эти комплексы по параметрам оптических диполей и положению энергетических уровней практически не отличаются от дефектов с переориентирующимися дисторсиями [3], выражения (1) и (2) справедливы и для них. Однако в этом случае

$$\frac{N'_1}{N_1} = 2, \quad \frac{N_2}{N_1} = 1. \quad (10)$$

Поэтому $I_{PL}^*(\parallel)$ и $I_{PL}^*(\perp)$ могут быть получены соответственно из (7) и (8) заменой A на $1-A$, C на 2 и D на 1 . Интегральное поляризационное отношение r_{111}^* тогда может быть получено путем суммирования вкладов центров с переориентирующимися и непереориентирующимися дисторсиями как

$$r_{111}^* = \frac{I_{PL}(\parallel) + I_{PL}^*(\parallel)}{I_{PL}(\perp) + I_{PL}^*(\perp)}. \quad (11)$$

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Эксперименты проводились на образцах n -GaAs:Te с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, подобных исследовавшимся нами в работах [3–6]. Методика измерений фотолюминесценции при одноосной деформации была аналогична использованной ранее [7,8].

Спектры фотолюминесценции исследуемой нами полосы 1.2 эВ при давлении вдоль оси [111] $P = 10$ кбар и нескольких температурах показаны на рис. 2. Зависимость поляризационного отношения интегрального излучения r_{111}^* при этом давлении от температуры представлена на рис. 3.

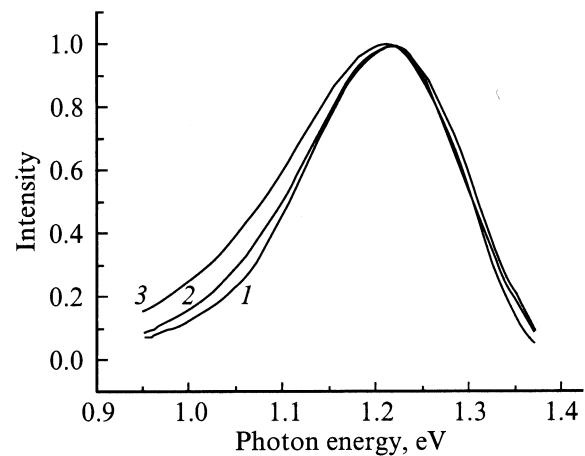


Рис. 2. Полоса излучения 1.2 эВ в n -GaAs:Te при давлении 10 кбар вдоль оси [111] и различных температурах. Т, К: 1 — 78, 2 — 135, 3 — 168.

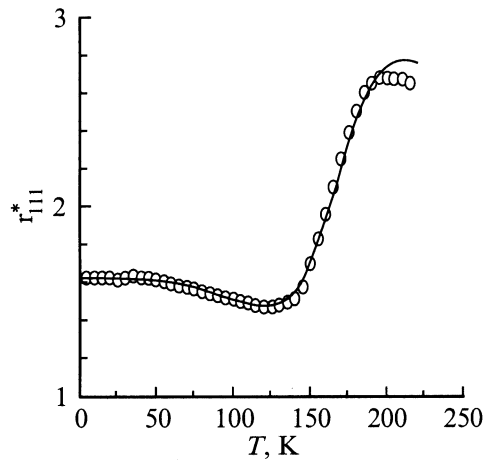


Рис. 3. Зависимость интегрального поляризационного отношения полосы излучения 1.2 эВ в *n*-GaAs:Te при давлении 10 кбар вдоль оси [111] от температуры. Точки — эксперимент, кривая — расчет при следующих значениях параметров: $E_1 = 183$ мэВ, $E_2 = 150$ мэВ, $\Delta E' = 25$ мэВ, $A = 0.4$, $\mu_2 = 0.142$, $C_p N_V \tau = 7 \cdot 10^4$.

При увеличении температуры от 2 К интегральная поляризация излучения, возникшая при одноосном давлении в 10 кбар вдоль оси [111], сначала остается постоянной, а затем до температур $T \approx 130$ К слабо уменьшается. Последнее связано с уменьшением степени выстраивания дисторсий в переориентирующихся ян-теллеровских центрах (комплексах $V_{Ga}Te_{As}$), т.е. с появлением таких конфигураций этих центров, которые имеют энергию E'_1 . Дальнейшее увеличение температуры в интервале 140–180 К приводит к сильному увеличению поляризации (рис. 3). В то же время спектры излучения в этом же температурном интервале лишь слегка уширяются за счет уширения длинноволнового края (рис. 2).

Сильное увеличение интегральной поляризации исследуемой полосы при температурах выше 140 К может быть связано с рассмотренным в разд. 2 перераспределением стационарных концентраций дырок на центрах с различной ориентацией относительно оси давления, т.е. с термическим переносом дырок с одних центров на другие. Для проверки применимости в данном случае принятой в разд. 2 модели центров экспериментальные зависимости $r_{111}^*(T)$ были описаны расчетными кривыми, использующими выражения (7)–(11). При этом принималось, что, согласно [3], в (9) $\varphi = 28^\circ 40'$, а величина $C_p N_V \tau$, входящая в соответствии с (1) и (2) в выражение для B , выбиралась из следующих соображений. В отсутствие одноосного давления $C_p N_V \tau$ для исследуемых дефектов приблизительно равно $4 \cdot 10^5$ [6]. Поскольку давление вдоль оси [111] величиной 10 кбар сильно расщепляет вершину валентной зоны арсенида галлия, заметно уменьшая энергию легких дырок по сравнению с энергией тяжелых дырок [9], эффективная масса плотности состояний для зоны, участвующей в термической

эмиссии дырок с исследуемых дефектов при давлении 10 кбар уменьшается и становится близкой к массе легких дырок. Так как в арсениде галлия отношение масс плотности состояний для тяжелых и легких дырок составляет примерно 6, в рассматриваемом нами случае величина $C_p N_V \tau$ по сравнению с полученной в работе [6] должна быть уменьшена примерно в 6 раз. Таким образом, при расчетах принималось $C_p N_V \tau = 7 \cdot 10^4$.

Кроме того, мы использовали то обстоятельство, что в случае низких температур ($T = 2$ –30 К) термический перенос дырок отсутствует, а в ян-теллеровских переориентирующихся комплексах при давлении в 10 кбар не реализуются конфигурации, имеющие энергию E'_1 . Тогда величина интегральной поляризации исследуемой полосы излучения $r_{111}^*(0)$ определяется только величинами μ_2 и A , которые связаны с $r_{111}^*(0)$ соотношением [3]

$$A = \frac{r_{111}^*(0) - 1}{r_{111}^*(0) + 2} \frac{1}{(a+b)b} \frac{1 + \mu_2}{1 - 2\mu_2}. \quad (12)$$

Поскольку $r_{111}^*(0)$ известно (рис. 3), любой выбор μ_2 задает также и A .

Таким образом, для описания экспериментальной зависимости $r_{111}^*(T)$ в диапазоне температур 2–215 К необходимо, согласно (1)–(4) и (7)–(12), подобрать 4 параметра: μ_2 , E_1 , E_2 и $\Delta E'$. При этом величина $\Delta E'$, как показывает анализ, определяет зависимость $r_{111}^*(T)$ в диапазоне температур до начала сильного роста $r_{111}^*(T)$, т.е. при $T \lesssim 120$ К (рис. 3), температура начала этого роста определяется E_2 , а величина максимальной поляризации, достигаемой при высоких температурах, в основном зависит от μ_2 и соотношения между E_1 и E_2 .

Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных зависимостей, подобное показанному на рис. 3, было получено при $\Delta E' = 25$ мэВ, $\mu_2 = 0.14$ –0.20 ($A = 0.4$ –0.5), $E_1 = 183$ –190 мэВ, $E_2 = 150$ –146 мэВ. Приведенные значения $\Delta E'$, μ_2 и A лежат в диапазонах возможных величин этих параметров, определенных ранее из других экспериментов [3,5].

Расщепление энергий центров с различной ориентацией относительно оси давления $E_1 - E_2$, равное при $P = 10$ кбар 33–44 мэВ, может быть сопоставлено с изменениями спектров исследуемой полосы фотолуминесценции при этом же давлении и температуре 2 К. Прямое наблюдение расщепившихся при давлении компонент этой полосы невозможно из-за ее большой ширины. Однако, как показывают измерения, спектры излучения с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным оси давления [111], сдвинуты относительно друг друга при $P = 10$ кбар на (34 ± 2) мэВ. Эта величина в рассмотренной в разд. 2 модели почти тригональных комплексов представляет собой нижний предел расщепления двух компонент полосы излучения, соответствующих различным ориентациям комплекса относительно оси давления, и согласуется с приведенным выше значением $E_1 - E_2$. В то же время разложение полос, соответствующих каждой из указанных поляризаций излучения, на две компоненты, амплитуды

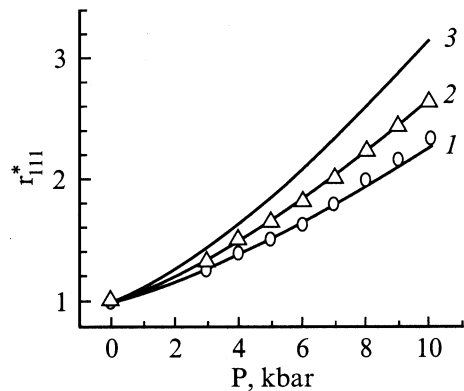


Рис. 4. Зависимость интегрального поляризованного отношения полосы 1.2 эВ в n -GaAs:Te от величины давления вдоль оси [111]. Точки — эксперимент при температурах 173 (1) и 193 К (2). Кривые — расчет для 173 (1) и 193 К (2,3). Значения $E_1(P)$ и $E_2(P)$ указаны в тексте. $C_p N_V \tau$: (1,2) — $7 \cdot 10^4$, 3 — $4 \cdot 10^5$. Остальные параметры те же, что на рис. 3.

которых связаны между собой известными для тригональных центров соотношениями, содержащими только μ_2 и A , а форма идентична форме полосы в отсутствие давления [10], дает расщепление компонент ~ 38 мэВ и $\mu_2 = 0.15$. Все эти значения хорошо согласуются с данными, полученными выше из аппроксимации зависимости $r_{111}^*(T)$ расчетной кривой.¹

Выражения (7)–(11) могут быть использованы также для расчета зависимости $r_{111}^*(P)$ при определенной температуре. При этом можно считать, что в отсутствие давления $E_1 = E_2 = 170$ мэВ [6], а при увеличении давления E_1 и E_2 практически линейно изменяются с P [9], достигая при $P = 10$ кбар приведенных выше величин, т.е. для $E_1(10 \text{ кбар}) = 183$ мэВ и $E_2(10 \text{ кбар}) = 150$ мэВ: $E_1(P) = (170 + 1.3 P [\text{кбар}])$ мэВ и $E_2(P) = (170 - 2P [\text{кбар}])$ мэВ. Строго говоря, увеличение давления от 0 до 10 кбар сопровождается также изменением $C_p N_V \tau$ от $4 \cdot 10^5$ при $P = 0$ до $7 \cdot 10^4$ при высоких давлениях. Однако при небольших P , когда $C_p N_V \tau$ сильно отличается от значения, соответствующего массе легких дырок, расщепление энергий центров с разной ориентацией незначительно и поляризация излучения, вызванная различием этих энергий, мала. По этой причине, как показывают расчеты (см. рис. 4), также мала по абсолютной величине и погрешность, вносимая в r_{111}^* отклонением $C_p N_V \tau$ от $7 \cdot 10^4$. При более высоких давлениях ($P \gtrsim 4$ кбар) экспериментальные данные удовлетворительно описываются выражениями (7)–(11) при $C_p N_V \tau = 7 \cdot 10^4$ (рис. 4). Подобное согласие было получено и для других возможных значений параметров центров.

¹ Согласие расчетной и экспериментальной зависимостей, показанное на рис. 3, может быть достигнуто и при $0 \leq \mu_2 \leq 0.14$. Однако при этом $E_1 - E_2 \leq 30$ мэВ, что, как следует из сказанного выше, противоречит данным других экспериментов.

4. Заключение

Результаты предыдущего раздела показывают, что предложенная в работе [3] модель совокупности переориентирующихся и непереориентирующихся центров с близкими оптическими параметрами и направлением излучающего оптического диполя, почти совпадающим с одним из кристаллографических направлений типа $\langle 111 \rangle$, успешно объясняет поляризационные свойства связанной с этими центрами полосы фотолюминесценции как при низких, так и при сравнительно высоких температурах (до 215 К). Количественное описание влияния температуры на изменение интегральной поляризации излучения в этой полосе при одноосном давлении позволило уточнить величину некоторых параметров этих центров и оценить изменение энергии активации термической эмиссии дырок с излучающего состояния центров с различной ориентацией оптического диполя под влиянием одноосного давления вдоль направления [111].

Список литературы

- [1] E.W. Williams, H.B. Bebb. In: *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R.K. Willardson, A.C. Beer (Academic Press, N.Y.–London, 1972) v. 8, p. 321.
- [2] H.G. Guislain, L. De Wolf, P. Clauws. *J. Electron. Mater.*, **7**, 83 (1978).
- [3] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. *ФТП*, **34**, 1201 (2000).
- [4] А.А. Gutkin, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. *Zeitschrift Physikalische Chemie*, Bd 200, 217 (1997).
- [5] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Решиков. *ФТП*, **33**, 1323 (1999).
- [6] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. *ФТП*, **31**, 1062 (1997).
- [7] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Р. Сосновский. *ФТП*, **27**, 1516 (1993).
- [8] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Р. Сосновский. *ФТП*, **25**, 58 (1991).
- [9] R.N. Bhargava, M.I. Nathan. *Phys. Rev.*, **161**, 695 (1967).
- [10] А.А. Гуткин, А.В. Ермакова. *Оптика, оптоэлектроника и технологии. Тр. Межд. конф. (Ульяновск, 2002)* (Изд-во УЛГУ, 2002) с. 22.

Редактор Л.В. Шаронова

Thermal transport of a charge and polarization of the broad luminescence band with a maximum at the photon energy about 1.2 eV in an n -GaAs:Te under uniaxial deformation

A.A. Gutkin, M.A. Reshchikov

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