

УДК 621.315.592

Комплексы вакансии галлия — мелкий донор в *n*-GaAs, легированном элементами VI группы Te или S (Обзор)

© А.А. Гуткин, Н.С. Аверкиев[†]

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

[†] E-mail: Averkiev@les.ioffe.ru, agut.defect@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 6 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 26 октября 2022 г.

Принята к публикации 26 октября 2022 г.

Рассмотрены результаты исследований комплексов вакансии Ga (V_{Ga}) — мелкий донор (атом Te или S, замещающий атом As в ближайшем к вакансии узле решетки) методами фотолюминесценции при резонансном поляризованном возбуждении и пьезоспектроскопии. Анализ экспериментальных данных в классическом дипольном приближении показывает, что симметрия комплексов ниже тригональной и их оптические свойства объясняются в модели моноклинного дефекта, имеющего плоскость симметрии типа $\{011\}$, в которой лежит исходная тригональная ось и ось оптического диполя. Причиной понижения симметрии исходно тригонального центра являются дисторсии, возникающие из-за эффекта Яна-Теллера. Предложена микроскопическая модель, связывающая особенности поведения оптических свойств комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ при одноосных деформациях и изменении температуры с особенностями структуры электронных уровней и изменением зарядового состояния комплекса. Различия в этом поведении, наблюдавшиеся для комплекса $V_{Ga}S_{As}$, анализируются и возможные причины их появления обсуждаются.

Ключевые слова: вакансионные комплексы в GaAs, эффект Яна-Теллера, фотолюминесценция при резонансном возбуждении, пьезоспектроскопия.

DOI: 10.21883/FTP.2022.11.54253.9957

1. Введение

Изолированные собственные точечные дефекты и комплексы с их участием создают центры с глубокими уровнями в полупроводниках и могут существенно влиять на свойства материала. Исследования этих центров проводятся достаточно давно (см., например, [1–5]).

Комплексы такого типа, содержащие вакансию и мелкий донор и приводящие к образованию глубоких акцепторных уровней в запрещенной зоне, были впервые идентифицированы и исследованы в ZnS [6–9] и Si [10–13].

Предположение о том, что широкая полоса фотолюминесценции с максимумом при энергии фотонов около 1.2 эВ в *n*-GaAs связана с комплексами вакансии Ga (V_{Ga}) — донор и вызывается переходами электронов с мелкого донороподобного состояния в основное состояние комплекса, было сделано в 1968 г. [14,15]. Это предположение основывалось главным образом на отсутствии указанной полосы люминесценции в кристаллах, выращенных из растворов в Ga (т.е. практически не содержащих V_{Ga}) [16,17] и наблюдавшимся в работе [14] сдвигом положения максимума полосы люминесценции на ~ 0.02 эВ при замене легирования донорами VI группы (Te_{As} , Se_{As} , S_{As}) легированием донорами IV группы (Sn_{Ga} , Ge_{Ga} , Si_{Ga}). Аналогичный сдвиг, связанный с различным положением донора относительно ва-

кансии, был обнаружен до этого в работе [18] для полосы излучения комплексов вакансии Zn — мелкий донор в ZnS, пространственное строение и состав которых были подтверждены оптическими экспериментами [8] и исследованиями парамагнитного резонанса [9]. Подобными оказались и другие свойства указанных полос излучения комплексов в ZnS и GaAs. Изменение ширины полосы фотолюминесценции с температурой хорошо описывались одномерной конфигурационно-координатной диаграммой, предполагающей сильное взаимодействие с фононами, энергия которых для комплексов $V_{Ga}Sn_{Ga}$ оказалась равной 22 мэВ. Для некоторых комплексов в GaAs ($V_{Ga}Ge_{Ga}$, $V_{Ga}Sn_{Ga}$, $V_{Ga}Si_{Ga}$), как и для комплексов в ZnS [8], наблюдалось резонансное возбуждение этого излучения, длинноволновая граница которого была заметно ниже порога собственной полосы поглощения GaAs [15,19]. Это и послужило дополнительным обоснованием предложенной модели комплекса в GaAs [14,15].

В дальнейших исследованиях [20–25], посвященных свойствам полосы люминесценции с максимумом около 1.2 эВ в *n*-GaAs:Te, при возбуждении светом из собственной полосы поглощения (т.е. за счет генерации свободных электронов и дырок) это излучение, как и в [14,15], связывалось с комплексами V_{Ga} — мелкий донор (Te_{As}). В работах [21,22] были обнаружены небольшие вариации формы и положения максимума этой полосы в различных образцах, которые объясня-

лись изменением колебательных свойств и энергетических уровней этих комплексов под влиянием других дефектов, расположенных вблизи них. Энергия локальных фононов, полученная, как и в работах [14,15] из анализа температурной зависимости ширины полосы фотолюминесценции, оказалась различной для разных образцов и лежала в диапазоне 17–21 мэВ. В работе [23] было обнаружено, что, хотя дырки захватываются на комплекс практически мгновенно, характеристическое время спада фотолюминесценции относительно велико и уменьшается с увеличением концентрации электронов. Его величина для концентраций электронов $10^{17}–10^{18} \text{ см}^{-3}$ лежит в диапазоне 2–0.5 мкс. При этом было заключено, что в случае большой концентрации электронов в освещаемом образце, излучение практически определяется переходами электронов из c -зоны в основное состояние комплекса, тогда как в случае малой концентрации свободных электронов в формировании излучения могут играть существенную роль переходы электронов, предварительно захваченных на мелкое донорное состояние [23].

Взаимодействие собственных дефектов и донорных примесей при выращивании кристаллов $n\text{-GaAs:Te}$ и $n\text{-GaAs:Sn}$ было рассмотрено в работах [26,27]. Анализ результатов экспериментов, проведенный в этих работах, показал, что образованием достаточно большого числа комплексов V_{Ga} — мелкий донор могут быть объяснены наблюдавшиеся в этих кристаллах частичная компенсация доноров, а также зависимость концентрации мелких доноров от концентрации Te в расплаве и сверхрасширение решетки в GaAs:Te .

Таким образом, исследования, выполненные к началу 80-х годов прошлого столетия, подтверждали как существование стабильных комплексов V_{Ga} — мелкий донор в $n\text{-GaAs}$, так и их роль в люминесценции с максимумом около 1.2 эВ. Однако прямого определения пространственного строения центра, связанного с этой полосой, проведено не было. Также не изучалось возможное различие в свойствах этих центров при замене одного мелкого донора на другой из элементов той же группы. Такие исследования были проведены позднее и в случае легирования GaAs элементами VI группы рассмотрены в настоящем обзоре. При этом анализ экспериментальных данных в классическом дипольном приближении выполнен вновь, исправлены ошибки, неточности и опечатки. Это привело к изменению оценок величины некоторых параметров комплексов, но не изменило качественных выводов.

Отметим также, что эффекты, вызванные комплексами вакансия катиона — донор, наблюдались и в некоторых других полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [1] и в ZnO:Al [28]. С аналогичным комплексом вакансия аниона — акцептор $\text{Be}_{\text{Ga}}V_{\text{N}}$ связывалась одна из полос люминесценции в GaN:Be [29]. Однако пространственное строение комплексов в этих материалах экспериментально не исследовалось.

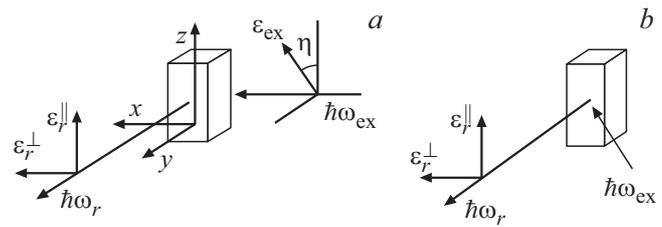


Рис. 1. Схемы оптических экспериментов при исследованиях анизотропии примесных центров [34]. *a* — ортогональная схема, *b* — схема „на отражение“. ϵ_{ex} , ϵ_r^{\parallel} и ϵ_r^{\perp} — электрические вектора световой волны возбуждающего и излучаемого света.

2. Комплексы вакансия $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$

2.1. Спектр возбуждения фотолюминесценции и исследование оптической анизотропии комплекса методом поляризационной спектроскопии

Одним из методов определения пространственной симметрии локальных центров в кристаллах является поляризационная спектроскопия фотолюминесценции, т.е. изучение поляризации света, излучаемого центром при резонансном поляризованном возбуждении [30–32]. Этот метод в отличие от возбуждения фотолюминесценции за счет генерации электронно-дырочных пар светом из собственной полосы поглощения полупроводника требует существования прямого возбуждения центра за счет поглощения им фотона, энергия которого заметно ниже порога собственного поглощения кристалла. При этом возможны различные относительные ориентации возбуждающего и регистрируемого излучаемого световых пучков.

В случае исследования поляризации фотолюминесценции при поляризованном резонансном возбуждении удобно использовать ортогональную схему эксперимента [30,31], когда направление наблюдаемой фотолюминесценции перпендикулярно направлению возбуждающего света (рис. 1, *a*), которое ориентируется вдоль одной из кристаллографических осей исследуемого образца. Степень линейной поляризации ρ люминесценции при различных углах η между осью, перпендикулярной к направлениям наблюдения и возбуждения люминесценции, и направлением электрического вектора линейно поляризованной возбуждающей световой волны, определяется согласно выражению

$$\rho(\eta) = \frac{I_{\parallel}(\eta) - I_{\perp}(\eta)}{I_{\parallel}(\eta) + I_{\perp}(\eta)}, \quad (1)$$

где I_{\parallel} и I_{\perp} — интенсивности фотолюминесценции (количество испускаемых фотонов), измеренные соответственно при направлении электрического вектора излучаемого света, показанном на рис. 1, *a*. При измерении полного спектра возбуждения примесной люминесценции, включающего области сильного поглощения света,

удобно использовать схему „на отражение“ (рис. 1, *b*). Эта же схема применялась в исследованиях поляризации излучения при одноосном давлении и генерации электронно-дырочных пар светом из области собственного поглощения полупроводника. В этом случае определялись интенсивности фотолюминесценции с электрическим светом, параллельным и перпендикулярным оси давления.

Для полосы излучения с максимумом около 1.2 эВ в *n*-GaAs:Te резонансное возбуждение впервые была обнаружено в работе [33]. Более детально спектры возбуждения, т.е. зависимости интенсивности фотолюминесценции I_0 вблизи ее максимума ($\hbar\omega_r \approx 1.2$ эВ) от энергии фотонов возбуждающего света $\hbar\omega_{ex}$, приведенные к равному числу возбуждающих фотонов (I_0/N_{ex}), были измерены в работе [34]. Эти спектры наряду со спектром самой полосы фотолюминесценции показаны на рис. 2. Образцы для исследования были вырезаны из монокристаллов *n*-GaAs, полученных методом Чохральского и легированных Te при выращивании. Как видно из рис. 2 (кривые 1 и 2), длинноволновая граница спектра возбуждения исследуемой фотолюминесценции при низкой температуре лежит существенно ниже порога собственного и экситонного поглощения и находится при энергии фотонов $\hbar\omega_{ex} < 1.4$ эВ.

Экспериментальные зависимости величины $\Delta\rho = \rho(\eta = 0) - \rho(\eta = 90^\circ)$ от энергии излучаемых и возбуждающих фотонов ($\hbar\omega_r$ и $\hbar\omega_{ex}$ соответственно) для различных комбинаций направлений распространения возбуждающего и излучаемого света в ортогональной схеме измерений, полученные на образцах *n*-GaAs:Te с концентрацией электронов $n_0 \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, приведены на рис. 2, *b* и 3. Эти данные вместе с результатами, показанными на рис. 2, *a*, свидетельствуют о том, что существенный вклад в возбуждение исследуемой люминесценции при $\hbar\omega_{ex} \lesssim 1.5$ эВ дают резонансные оптические переходы. При этом, поскольку величина $\Delta\rho$ в пределах погрешности измерений перестает зависеть от $\hbar\omega_{ex}$ для $\hbar\omega_{ex} \lesssim 1.43$ эВ (рис. 3), можно считать, что возбуждение люминесценции в случае $\hbar\omega_{ex} \lesssim 1.43$ эВ соответствует только одному типу оптических переходов, а именно переходу электрона из самого высокоэнергетического заполненного уровня центра. При уменьшении длины волны возбуждающего света (в случае $\hbar\omega_{ex} \gtrsim 1.46$ эВ для $T = 77$ К и $\hbar\omega_{ex} \gtrsim 1.48$ эВ для $T = 4.2$ К) наблюдается быстрое падение абсолютной величины $\Delta\rho$, за которым следует смена знака $\Delta\rho$ (по крайней мере для конфигураций эксперимента, показанных на рис. 3, *a*–*c*). Такое поведение $\Delta\rho$ может свидетельствовать о возбуждении фотолюминесценции за счет оптических переходов электронов с более глубокого уровня центра. Полоса излучения при этом не менялась. Резонансные оптические переходы в это состояние проявляются также в виде особенности спектра возбуждения вблизи $\hbar\omega_{ex} \approx 1.5$ эВ (рис. 2, *a*). В некоторых образцах указанная особенность спектров возбуждения, а иногда и

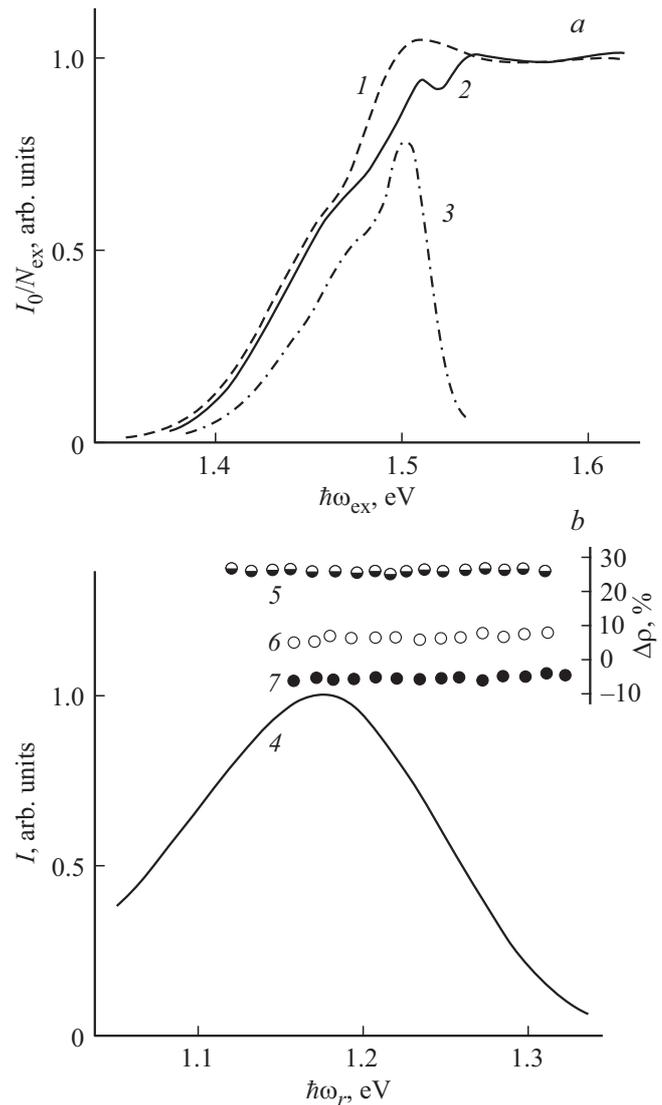


Рис. 2. Фотолюминесценция комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ в *n*-GaAs:Te [34]. *a* — спектр возбуждения фотолюминесценции при $\hbar\omega_r \approx 1.2$ эВ; *b* — спектр фотолюминесценции и $\Delta\rho$ при $\hbar\omega_{ex} = 1.43$ эВ. *T*, К: 1, 3–7 — 77, 2 — 4.2. 1, 2 — схема эксперимента „на отражение“. 3–7 — ортогональная схема эксперимента, направления распространения возбуждающего (указывается первым) и наблюдаемого излучаемого света: 5 — [011]–[100], 6 — [100]–[010], 7 — [110]–[1 $\bar{1}$ 0].

смена знака $\Delta\rho$, не наблюдалась. По-видимому, это связано с различиями в соотношении резонансного и межзонного (нерезонансного) возбуждения вблизи края фундаментального поглощения в разных образцах, что обусловлено различиями в размытии края основной полосы поглощения и концентрациями исследуемых комплексов.

Отметим также, что постоянство $\Delta\rho$ по спектру излучения (рис. 2, *b*) может означать, что доминирующий вклад в ширину полосы люминесценции дает взаимодействие с фононами, не изменяющими симметрию излучающего центра.

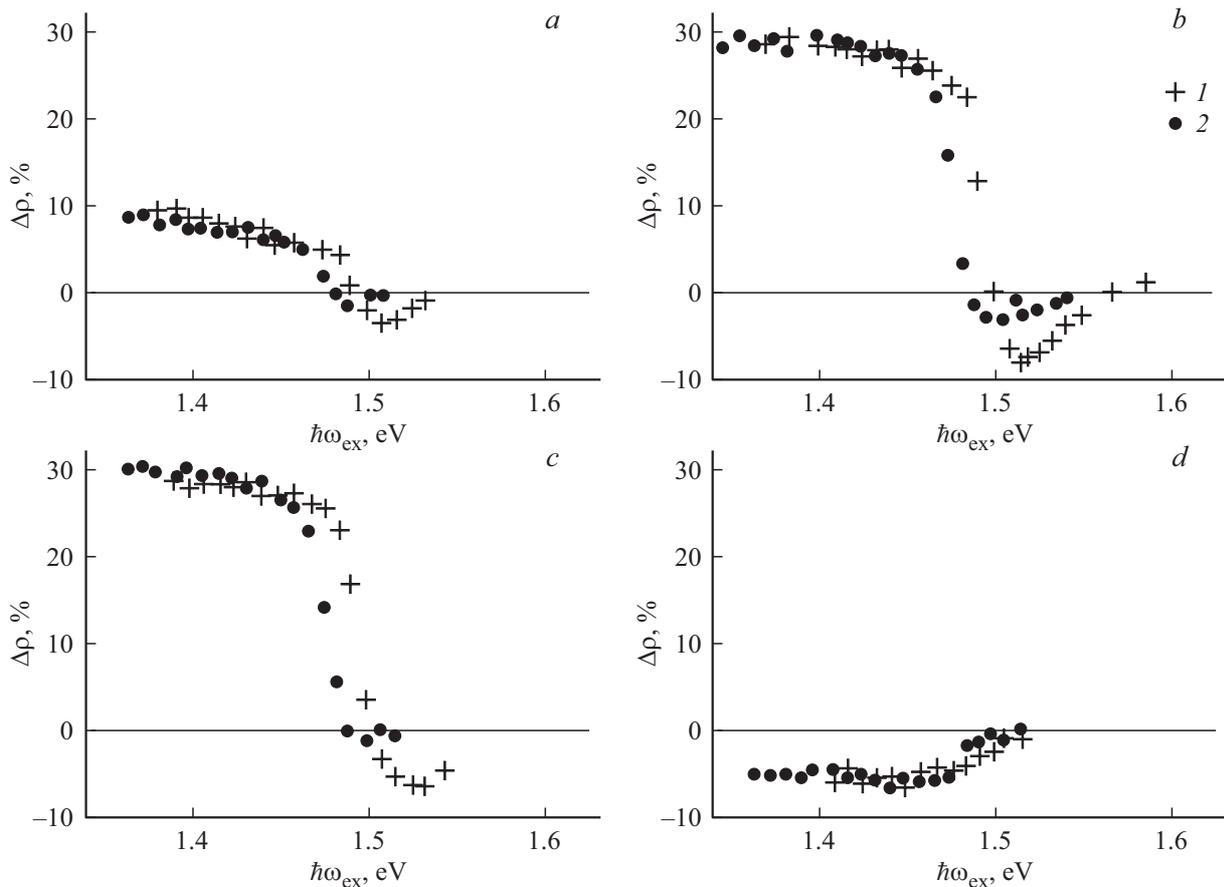


Рис. 3. Зависимость величины разности степеней поляризации фотолюминесценции $\Delta\rho = \rho(\eta = 0) - \rho(\eta = 90^\circ)$ от энергии фотонов возбуждающего света [34]. $\hbar\omega_r \approx 1.2$ эВ. T, K : 1 — 4.2, 2 — 77. Ориентация направлений возбуждающего (указывается первой) и наблюдаемого излучаемого света: *a* — $[100]-[010]$, *b* — $[100]-[011]$, *c* — $[110]-[001]$, *d* — $[110]-[1\bar{1}0]$.

Зависимости степени поляризации люминесценции от положения плоскости поляризации возбуждающего света $\rho(\eta)$ (поляризационные диаграммы) при возбуждении электронов с самого высокоэнергетического заполненного состояния комплекса представлены на рис. 4.

Для качественного анализа данных поляризационной спектроскопии в работе [34] использовался обычный подход [30–32], рассматривающий анизотропный центр как суперпозицию имеющих общую ось классических дипольных линейного осциллятора и ротатора. Относительный вклад в излучение и поглощение линейного осциллятора и ротатора может быть разным. Оси осцилляторов, поглощающих и излучающих свет, могут совпадать (однодипольное приближение) или различаться (двухдипольное приближение), и все эквивалентные направления этих осей в кристалле равновероятны.

Расчеты поляризационных диаграмм в такой модели были проведены при различных комбинациях направлений осей излучающего и поглощающего диполей вдоль главных осей кристалла [34]. Сопоставление результатов этих расчетов с экспериментальными данными, представленными на рис. 4, показало, что ось излучающего диполя не может быть параллельна осям C_4 , C_3 или C_2 ,

а ось поглощающего диполя не может быть параллельна осям C_4 или C_3 . В частности, например, на существование ненулевой проекции оси излучающего диполя на ось C_3 указывает рост $\rho(\eta)$ при изменении η от 0 до 90° на рис. 4, *d*, в то же время ненулевая величина $\rho(0)$ в диаграммах на рис. 4, *a* и *d* свидетельствует о том, что ось диполя имеет и составляющую, не совпадающую с этой же осью C_3 . Поскольку в случае существования выделенной оси анизотропного центра с этой осью должна совпадать ось оптического диполя [30–32], это означает, что ни при излучении, ни при поглощении света исследуемый комплекс не имеет тригональную симметрию (выделенная ось симметрии C_3), как того можно было бы ожидать для комплекса, включающего находящихся строго в соседних узлах решетки V_{Ga} и Te_{As} , и их неискаженное окружение из атомов кристалла.

Отметим, что измерения, проведенные в работе [33] при температуре 77 К и лишь для конфигураций эксперимента, аналогичных приведенным на рис. 3 и 4, *a–c*, не обнаружили существования поляризации исследуемой фотолюминесценции в случае, соответствующем рис. 3, *a* и 4, *a*. На основании этого и был сделан ошибоч-

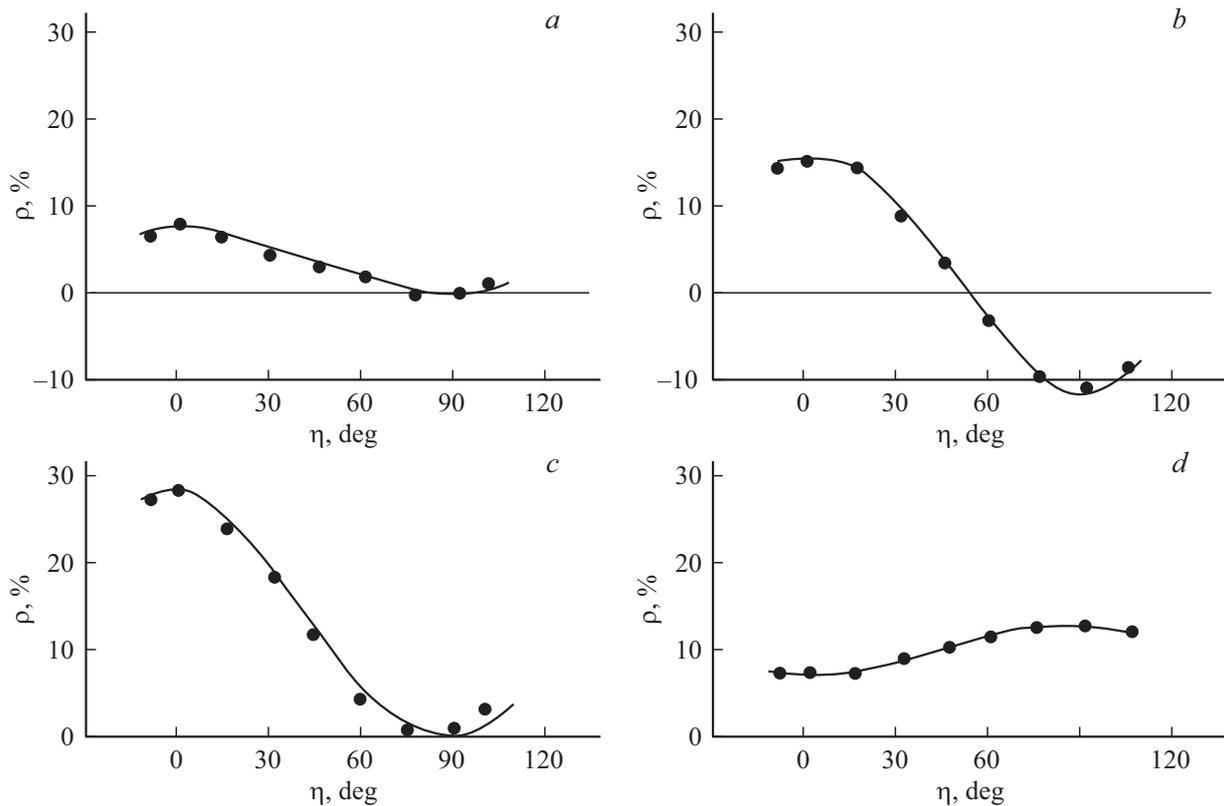


Рис. 4. Поляризационные диаграммы фотолюминесценции комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ в n -GaAs:Te. ($n_0 \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) [34]. $T = 77 \text{ К}$. $\hbar\omega_{ex} = 1.43 \text{ эВ}$, $\hbar\omega_r \approx 1.2 \text{ эВ}$. Ориентация направлений возбуждающего и наблюдаемого излучаемого света на рис. *a, b, c* и *d* та же, что и на рис. 3. Точки — эксперимент, кривые — расчет.

ный вывод о тригональной симметрии этого центра [33]. Однако резонансное возбуждение фотолюминесценции в [33] проводилось при энергии фотонов 1.48 эВ, близкой к краю межзонного поглощения и соответствующей как раз области спектра, в которой наведенная поляризация близка к 0 (рис. 3). Существенное влияние этого обстоятельства на уменьшение степени наведенной поляризации подтверждается также тем фактом, что максимальные величины $\rho(\eta)$, полученные в [33] для других конфигураций эксперимента, были значительно ниже величин, полученных при $\hbar\omega_{ex} = 1.43 \text{ эВ}$ (рис. 4).

Как показано в работе [34], поляризационные диаграммы, соответствующие возбуждению низкоэнергетического излучающего состояния (рис. 4), могут быть объяснены в рамках двухдипольного приближения для центра, который и в поглощающем, и в излучающем состояниях обладает одной плоскостью симметрии типа $\{110\}$, содержащей ось, соединяющую V_{Ga} и Te_{As} (центр моноклинной симметрии C_s). Число различных ориентаций такого центра в кристалле 12. Количественные расчеты [34], подтверждающие указанное выше строение центра, были проведены в простейшей модели, считающей, что исходные волновые функции имеют в основном состоянии симметрию s -типа, а в излучающем состоянии — p -типа. Искажения точечной симметрии центра в обоих состояниях учитыва-

лись как суперпозиция искажений вдоль оси $V_{Ga}-Te_{As}$ (ось $\langle 111 \rangle$) и еще одной из других главных осей кристалла ($\langle 110 \rangle$ или $\langle 001 \rangle$). Влияние этих искажений моделировалось с помощью введения расщеплений энергии возбужденного состояния в момент возбуждения (δ_{111}^{ex} и δ_{110}^{ex} или δ_{001}^{ex}) и в момент излучения (δ_{111}^r и δ_{110}^r или δ_{001}^r), аналогичного расщеплению при одноосной деформации вдоль соответствующих осей. Учитывалось также влияние спин-орбитального взаимодействия на возбужденное состояние.

Причинами понижения исходно тригональной симметрии комплекса, как предполагалось в работе [34], могут быть ассоциация с парой $V_{Ga}-Te_{As}$ еще одного дефекта или дополнительные дисторсии из-за эффекта Яна-Теллера в тригональном комплексе.

2.2. Влияние одноосного давления на полосу фотолюминесценции с максимумом около 1.2 эВ в GaAs:Te и пространственное строение комплекса $V_{Ga}-Te_{As}$

Отличие точечной симметрии комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ от тригональной должно также приводить к характерным особенностям в поведении его фотолюминесценции при одноосной деформации. Подобные исследования были

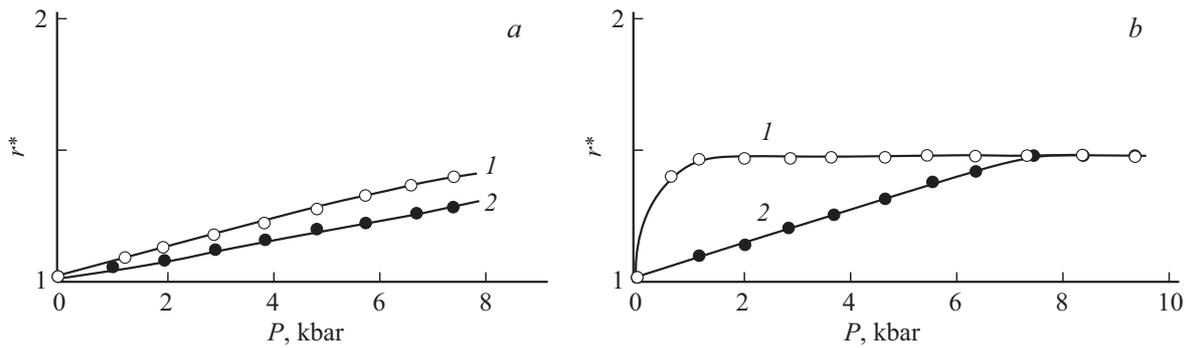


Рис. 5. Экспериментальные зависимости поляризационного отношения фотолуминесценции в полосе с максимумом при энергии фотонов ~ 1.2 эВ от величины одноосного давления [36]. Направление давления: *a* — [001], *b* — [111]. Возбуждение фотолуминесценции светом из собственной полосы поглощения. *T*, К: 1 — 2, 2 — 77.

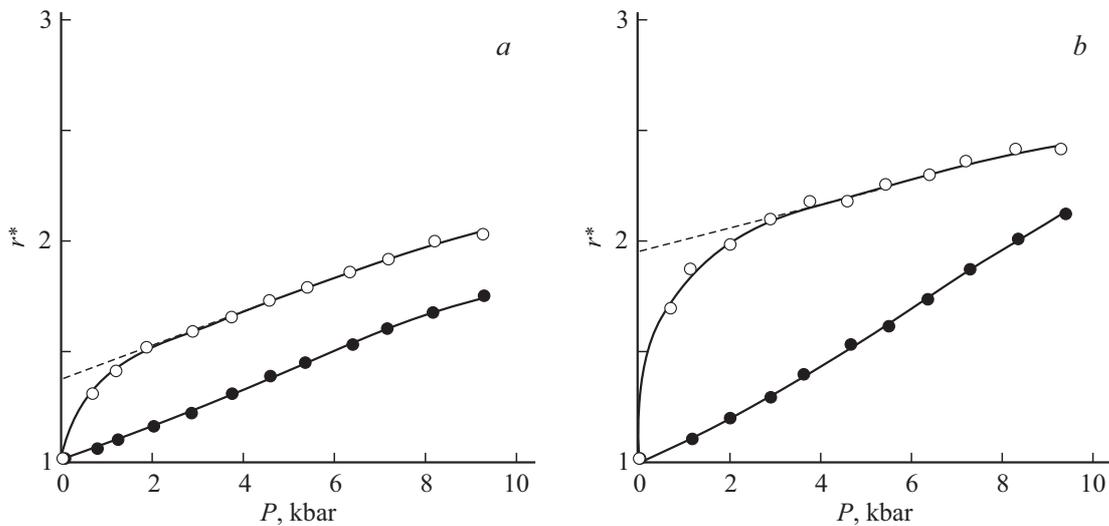


Рис. 6. Экспериментальные зависимости поляризационного отношения фотолуминесценции в полосе с максимумом при энергии фотонов ~ 1.2 эВ от величины одноосного давления [36]. Направление давления [110]. Направление наблюдения фотолуминесценции: *a* — [110] и *b* — [001]. *T*, К: 1 — 2, 2 — 77. Возбуждение фотолуминесценции светом из собственной полосы поглощения GaAs.

проведены при одноосных давлениях P до 10 кбар в работах [35–37]. Эксперименты проводились в схеме „на отражение“ (рис. 1, *b*) при возбуждении люминесценции за счет генерации электронно-дырочных пар светом из собственной полосы поглощения GaAs (излучение He–Ne-лазера, длина волны 0.6328 мкм). Изменялись спектры полосы фотолуминесценции, поляризованной параллельно или перпендикулярно оси давления (соответственно $I_{\parallel}(\hbar\omega_r)$ и $I_{\perp}(\hbar\omega_r)$), поляризационное отношение излучения относительно оси давления при различных энергиях фотонов

$$r = I_{\parallel}(\hbar\omega_r)/I_{\perp}(\hbar\omega_r) \tag{2}$$

и интегральное поляризационное отношение полосы излучения, определяемое как

$$r^* = \frac{\int I_{\parallel}(\hbar\omega_r)d\hbar\omega_r}{\int I_{\perp}(\hbar\omega_r)d\hbar\omega_r}. \tag{3}$$

Образцы для исследования были изготовлены из тех же монокристаллов, что и применявшиеся при изучении комплексов методом поляризационной спектроскопии [34]. В условиях экспериментов интенсивность фотолуминесценции была пропорциональна интенсивности возбуждающего света, а степень поляризации излучения не зависела от нее. При $P = 0$ и низких температурах r^* и r были равны 1, что свидетельствовало о равновероятном распределении комплексов по всем возможным ориентациям осей пары $V_{Ga}-Te_{As}$ и направлениям дополнительных дисторсий излучающего состояния.

Было показано, что интегральное поляризационное отношение полосы излучения в случае одноосного сжатия увеличивалось, и это возрастание при температуре 77 К было меньше, чем при 2 К. Это указывает на то, что, кроме простого снятия ориентационного вырождения разных центров (см., например, [38]) происходят и другие процессы.

Зависимости r^* от величины приложенного одноосного давления при различных его направлениях представлены на рис. 5 и 6 [36]. Характерной особенностью этих зависимостей при $P \parallel [111]$ или $P \parallel [110]$ и температуре 2 К является быстрое ступенчатое увеличение поляризационного отношения с ростом P в области небольших давлений, за которой следует более медленное увеличение в области давлений 2–10 кбар. В то же время при $T = 77$ К поляризационное отношение излучения растет плавно во всем исследованном диапазоне давлений. Такое поведение поляризации фотolumинесценции локального центра моноклинной симметрии при одноосном давлении может быть объяснено существованием у каждого отдельного центра нескольких возможных и эквивалентных при $P = 0$ конфигураций, вызванных дисторсией, связанной с эффектом Яна-Теллера (т.е. с взаимодействием связанных носителей с неполносимметричными колебаниями атомов комплекса). Одноосное давление вызывает различия в энергетических уровнях этих конфигураций отдельного центра из-за различной ориентации ян-теллеровских дисторсий относительно оси давления. Это приводит к различию в равновесных концентрациях различных конфигураций комплекса, т.е. к частичному или полному выстраиванию дисторсий в равновесии вследствие их спонтанной переориентации. Последнее вызывает появление поляризации излучения всей совокупности комплексов, как и в случае поляризованного резонансного возбуждения, при котором вероятность возбуждения комплексов разной конфигурации различна. Другим возможным механизмом выстраивания дисторсий является влияние давления на вероятность возникновения различных конфигураций в процессе рекомбинации через комплекс электронно-дырочных пар, подобное наблюдавшемуся в определенных условиях для ян-теллеровских акцепторов Cu и Au в GaAs [39].

Дальнейшие исследования [37] обнаружили, что зависимости $r^* = f(P)$ исследуемой полосы для разных кристаллов *n*-GaAs:Te, хотя и сохраняют указанные выше особенности, но количественно различаются (рис. 7). Различия в величине r^* при $P \neq 0$ наблюдались и в случае резонансного поляризованного возбуждения (рис. 8).

В то же время при $P = 0$ поляризация излучения при резонансном поляризованном возбуждении для разных образцов оставалась практически одинаковой в пределах точности эксперимента. Это видно из рис. 8, и для образцов с различной концентрацией электронов (n_0) показано на рис. 9, где представлены величины степени линейной поляризации фотolumинесценции ρ_1 и ρ_2 относительно оси, перпендикулярной направлениям распространения возбуждающего и наблюдаемого излучения для $\eta = 0$ и конфигураций эксперимента $[110]-[001]$ и $[100]-[010]$ соответственно.

Поскольку в каждой конфигурации эксперимента при поляризованном резонансном возбуждении и $P = 0$ ρ_1 и ρ_2 определяются только параметрами излучающих и

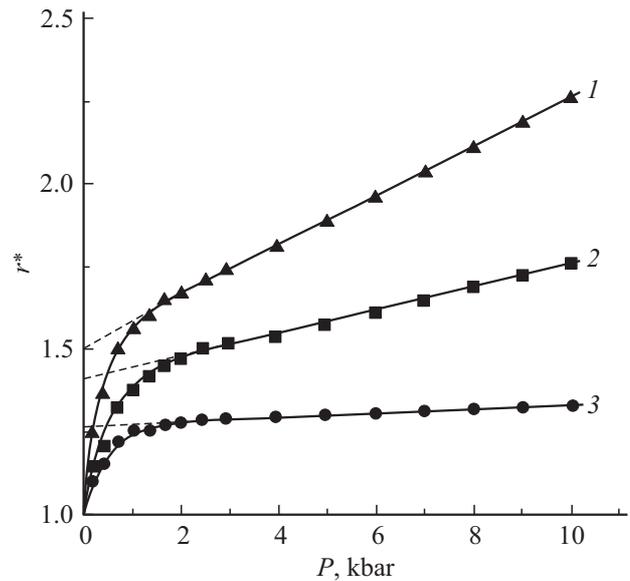


Рис. 7. Зависимости интегрального поляризационного отношения для полосы фотolumинесценции 1.18 эВ в различных образцах *n*-GaAs:Te от одноосного давления вдоль оси $[111]$. $T = 2$ К [37]. Концентрация электронов в образцах n_0 , 10^{17} см $^{-3}$: 1, 3 — 10, 2 — 5.

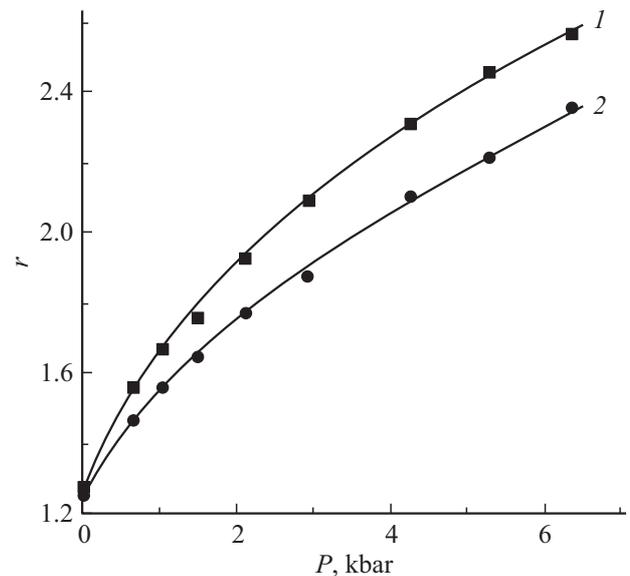


Рис. 8. Зависимости поляризационного отношения фотolumинесценции при энергии фотонов $\hbar\omega_r = 1.2$ эВ в разных образцах *n*-GaAs:Te от величины одноосного давления вдоль оси $[110]$ в случае поляризованного резонансного возбуждения с энергией фотонов $\hbar\omega_{ex} = 1.43$ эВ. $T = 4.2$ К [37]. Конфигурация эксперимента $[001]-[\bar{1}10]$.

поглощающих свет диполей (их направлением в локальной системе координат, связанной с отдельным дефектом и относительной долей ротатора и линейного осциллятора в излучении и поглощении света [30,32]), на основании приведенных выше результатов в работе [37]

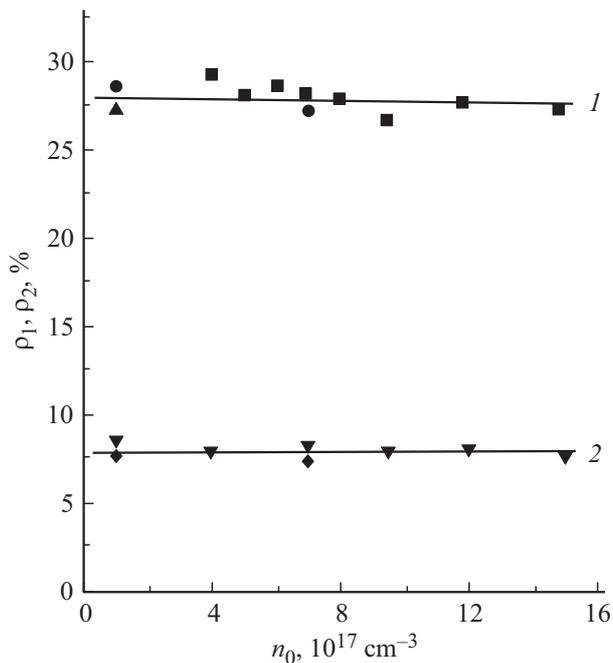


Рис. 9. Степень поляризации полосы фотолюминесценции 1.18 эВ в образцах $n\text{-GaAs:Te}$ с различной концентрацией электронов при резонансном возбуждении линейно поляризованным светом с энергией фотонов $\hbar\omega_{\text{ex}} = 1.43$ эВ [37]. 1 — ρ_1 (конфигурация эксперимента $[1\bar{1}0]-[001]$), 2 — ρ_2 (конфигурация эксперимента $[100]-[010]$).

было предположено, что полоса фотолюминесценции с максимумом около 1.2 эВ в $n\text{-GaAs:Te}$ вызывается двумя видами центров, которые описываются оптическими диполями с близкими параметрами. Также при низкой температуре близки и спектры излучения и поглощения этих центров. Однако дисторсии центров первого типа способны менять ориентацию при низких температурах и выстраиваться под влиянием относительно низких давлений, тогда как в центрах второго типа такие переориентация и выстраивание не происходят. Отношение концентраций центров этих двух видов в разных образцах различно, что и вызывает различия в величинах поляризации излучения при одноосных давлениях.

Существование способных переориентироваться ян-теллеровских дисторсий и возникающая при этом моноклинная симметрия комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ могут быть объяснены в простейшей модели пространственного строения комплекса, подобной модели комплекса вакансии — донор в Si, в котором переориентация и выстраивание дисторсий, возникших из-за эффекта Яна-Теллера, наблюдались с помощью ЭПР [12,13]. В этой модели искажение исходной тригональной симметрии комплекса, содержащего V_{Ga} , окруженную тремя атомами As и атомом Te_{As} в соседних узлах решетки, происходит таким образом, что сохраняется одна из плоскостей симметрии центра типа $\{110\}$, содержащая Te_{As} , V_{Ga} и один из трех ближайших атомов As (рис. 10). Для каждого комплек-

са существует три таких плоскости и, следовательно, три возможных ориентации ян-теллеровской дисторсии. В случае переориентации дисторсии комплекса его плоскость симметрии поворачивается вокруг оси $V_{\text{Ga}}-\text{Te}_{\text{As}}$. Таким образом при равновероятном распределении Te_{As} по всем возможным местам вся совокупность переориентирующихся комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ в кристалле при $P = 0$ будет состоять из 12 равновероятных групп комплексов, отличающихся разными ориентациями плоскости симметрии типа $\{011\}$.

Центрами второго типа могут быть те же комплексы $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$, вблизи которых находится еще один мелкий донор (Te_{As}) или другой дефект. Как уже упоминалось в разд. 1, существование ассоциаций комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ с дополнительным дефектом предполагалось для качественного объяснения небольших вариаций параметров, описывающих полосу фотолюминесценции этих комплексов в различных образцах $n\text{-GaAs:Te}$ [21,22]. Электрическое или деформационное поле, возникающее из-за присутствия дополнительных дефектов, может стабилизировать одну из возможных конфигураций комплекса (т. е. понизить ее энергию) и препятствовать изменению ориентации его ян-теллеровской дисторсии при низких температурах и небольших одноосных давлениях. В этом случае при увеличении давления возможен переход части комплексов второго типа в конфигурацию, определяемую направлением давления, а не направлением поля дополнительного дефекта, т. е. возникновение поляризации излучения всей совокупности комплексов второго типа и рост общей интегральной поляризации полосы фотолюминесценции. Таким образом, величина r^* и характер ее изменения при увеличении давления будут определяться относительной концентрацией дефектов второго типа и распределением полей дополнительных дефектов по величине и направлению. И то и другое может зависеть от условий при выращивании кристаллов, и различие в зависимостях $r^* = f(P)$ для разных образцов может быть связано с этим обстоятельством.

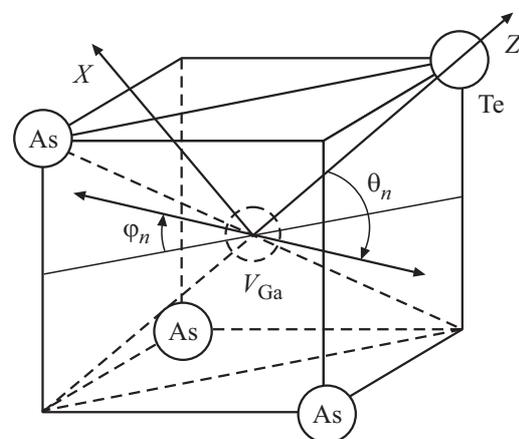


Рис. 10. Одна из возможных конфигураций комплекса $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ с плоскостью симметрии (110) и направление оси оптического диполя. X и Z — оси системы координат, введенной в разд. 2.7.

(При равновероятном распределении дополнительных дефектов каждого типа по возможным местам все конфигурации центров второго типа равновероятны и при $P = 0$ излучение совокупности центров второго типа также не поляризовано). Другими причинами изменения r^* при высоких давлениях могут быть изменения с давлением вероятности выстраивания комплексов второго типа в процессе рекомбинации [39]. В обоих случаях экстраполяция зависимости $r^* = f(P)$ при относительно высоких давлениях к $P = 0$ дает оценку величин r^* , определяемую относительным числом дефектов, способных в условиях эксперимента переориентироваться в отсутствие внешней нагрузки.

2.3. Оценка параметров излучающего и поглощающего диполей комплекса

Использованное расщепление уровня под влиянием внутренних одноосных напряжений для вычислений степени наведенной поляризации (см. разд. 2.1), хотя и позволяет установить симметрию комплекса, дает множество вариантов величин таких расщеплений [34] и не является физически обоснованным. Более наглядную картину дает описание процессов излучения и поглощения света сложных примесных центров с помощью введения классических оптических диполей [30–32].

В общем случае в этом приближении каждый центр представляется как совокупность некогерентных линейного осциллятора и ротатора, оси которых совпадают, а частоты различаются на очень малую величину. Мы будем полагать, что относительный вклад ротатора в полное излучение (поглощение) центра составляет μ , а линейного осциллятора соответственно $1 - \mu$. При этом, как обычно, ротатор может быть представлен двумя взаимно перпендикулярными когерентными линейными осцилляторами, фаза колебаний которых сдвинута на 90° . Их вклад при вычислении интенсивности излучения (поглощения) усредняется по времени.

Оценка величины параметров поглощающих и излучающих свет диполей комплекса в рассмотренной выше модели была проведена в работе [37]. Эти диполи в излучающем и поглощающем свет состояниях дефекта могут различаться вследствие, например, релаксации решетки после изменения состояния. Поэтому при вычислении оптических свойств подобной системы использовалось двухдипольное приближение. В [37] считалось, что диполи переориентирующихся и не переориентирующихся комплексов в соответствии со сказанным в разд. 2.2 одинаковы и ось диполя лежит в плоскости симметрии центра. Подобная выделенная ось наблюдалась в комплексах вакансия-донор в Si и отождествлялась главным образом с оборванной связью одного из атомов Si [12]. Положение оси можно характеризовать углом φ , отсчитываемым от направления [110], также лежащего в плоскости симметрии (рис. 10). При поглощении света оптический диполь описывается углом φ_1 и вкладом μ_1 , а при излучении — соответственно φ_2 и μ_2 [30,32], и

плоскость симметрии центра при оптическом переходе сохраняется. При $P = 0$ переориентирующиеся и не переориентирующиеся дефекты оптически неразличимы и представляют собой единую систему.

Степень поляризации фотолюминесценции такой системы при резонансном возбуждении светом с электрическим вектором, перпендикулярным плоскости, содержащей направления возбуждения и наблюдения фотолюминесценции, т.е. при $\eta = 0$, в конфигурациях эксперимента [110]–[001] и [100]–[010] соответственно равны

$$\rho_1 = \left[2a_1a_2(a_1a_2 + 4b_1b_2) \left(1 - \frac{3}{2}\mu_1\right) \left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\right) \right] / R, \quad (4)$$

$$\rho_2 = \left[(3a_1^2 - 2)(3a_2^2 - 2) \left(1 - \frac{3}{2}\mu_1\right) \left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\right) \right] / R, \quad (5)$$

где $a_{1,2} = \cos \varphi_{1,2}$, $b_{1,2} = \sin \varphi_{1,2}$,

$$R = \left[2 - \mu_1 - \left(1 - \frac{3}{2}\mu_1\right)a_1^2 \right] \left[2 - \mu_2 - \left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\right)a_2^2 \right] + 2 \left[\mu_1 + \left(1 - \frac{3}{2}\mu_1\right)a_1^2 \right] \left[\mu_2 + \left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\right)a_2^2 \right]. \quad (6)$$

В случае, когда направление электрического вектора возбуждающего света совпадает с направлением наблюдения, т.е. $\eta = 90^\circ$, излучение не поляризовано, что согласуется с данными эксперимента (рис. 4, *a, c*).

Как уже отмечалось в разд. 2.2, одноосное давление, приложенное к кристаллу, вызывает выстраивание ян-теллеровских дисторсий переориентирующихся комплексов. При этом в результате выстраивания начинают преобладать конфигурации, в которых ось оптических диполей составляет наименьший возможный угол с осью давления. Интегральная величина поляризации фотолюминесценции рассматриваемой системы при выстраивании дисторсий и возбуждении за счет генерации электронно-дырочных пар светом из полосы собственного поглощения GaAs будет зависеть от параметров излучающего диполя и числа дефектов, дисторсии которых способны изменить свою ориентацию относительно оси давления. Очевидно, что при величинах давления, близких к 0, такие дефекты являются комплексами, не подверженными влиянию расположенных близко дополнительных дефектов, т.е. изолированными. Можно полагать, что число таких дефектов для каждой группы комплексов с различным исходным положением оси оптического диполя относительно оси давления одинаково в силу равновероятного расположения дополнительных дефектов. Относительная доля изолированных комплексов A определяет поляризацию излучения при величинах одноосных давлений вблизи 0. Поскольку в рассматриваемой модели (рис. 10) в области высоких давлений изменение поляризации вызвано только увеличением числа комплексов, способных изменить ориентацию дисторсий, эту долю можно связать с величиной интеграль-

ного поляризационного отношения, полученного экстраполяцией экспериментальной зависимости $r_i^* = f(P)$ при высоких давлениях к $P = 0$. В случае давления вдоль оси [110] при возбуждении фотолюминесценции за счет генерации электронно-дырочных пар светом из собственной полосы поглощения GaAs и наблюдении фотолюминесценции вдоль оси $[1\bar{1}0]$ или вдоль оси [001] соответственно эти соотношения имеют вид

$$A\left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\right) = \frac{8(r_{20}^* - 1)}{L - 2r_{20}^*(3b_2^2 - 1)}, \quad (7)$$

$$A\left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\right) = \frac{8(r_{30}^* - 1)}{L + r_{30}^*(5a_2^2 + 6\sqrt{2}a_2b_2 + 2b_2^2)}, \quad (8)$$

где

$$L = 7a_2^2 + 6\sqrt{2}a_2b_2 - 2b_2^2, \quad (9)$$

r_{20}^* и r_{30}^* — экстраполированные значения поляризационного отношения при $P = 0$.

Поскольку при измерениях r_2^* и r_3^* используется один и тот же образец в виде прямоугольного параллелепипеда, грани которого соответствуют плоскостям (110), $(1\bar{1}0)$ и (001), A для этих измерений имеет одну и ту же величину. Тогда, приравняв правые части равенств (7) и (8) друг другу, можно получить уравнение для определения μ_2 . Подстановка в это уравнение $r_{20}^* = 1.37$, $r_{30}^* = 1.95$ (рис. 6) дает одно из решений $\mu_2 \approx 29^\circ$ (точное значение $28^\circ 40'$). Из равенств (7) и (8) можно также получить соотношение между μ_2 и возможной величиной A для исследуемого образца. При $\mu_2 \approx 29^\circ$

$$\mu_2 \approx \frac{\frac{2}{3}(A - 0.32)}{A}. \quad (10)$$

С учетом того, что согласно определению величины μ_2 и A положительны и не превышают 1, соотношение (10) позволяет сузить диапазон возможных значений этих параметров и установить, что $0 \leq \mu_2 \leq 0.46$ и $0.32 \leq A \leq 1$.

Второе решение $\mu_2 \approx 145^\circ$ дает величину $A(1 - \frac{3}{2}\mu_2)$ более 50, тогда как по определению она не должна превышать 1.

С другой стороны, решая систему равенств (4) и (5) относительно φ_1 и μ_1 и введя обозначения $c_{1,2} = \text{tg } \varphi_{1,2}$, можно получить

$$c_1 = \frac{2c_2 \pm \sqrt{4c_2^2 + \rho_1 \frac{(2c_2^2 - 1)}{\rho_2} \left[1 + \frac{\rho_1(2c_2^2 - 1)}{2\rho_2}\right]}}{\rho_1 \frac{(2c_2^2 - 1)}{\rho_2}}. \quad (11)$$

Подстановка в (11) $\rho_1 = 0.28$, $\rho_2 = 0.08$ (рис. 8) и $\mu_2 \approx 29^\circ$ дает две величины $\varphi_1 \approx -9^\circ$ и $\varphi_1 \approx -137^\circ$. Использование этих значений угла показывает, что условиям $0 \leq \mu_1 \leq 1$, $0 \leq \mu_2 \leq 1$ удовлетворяет только $\varphi_1 \approx -9^\circ$.

Результаты проведенного анализа показывают, что оси диполей, описывающих поглощение и излучение света,

заметно различаются и в обоих случаях сильно отклонены от направления тригональной оси, соединяющей V_{Ga} и Te_{As} в исходном положении. Подобное поведение связано с существованием в изолированном комплексе статического эффекта Яна-Теллера.

С другой стороны, получено, что ось оптического диполя в излучающем состоянии сравнительно слабо отклоняется от тригональной оси, не совпадающей с исходной осью $V_{\text{Ga}}-\text{Te}_{\text{As}}$, для которой $\varphi_2 \approx 35^\circ$. Это вызывает относительно слабое расщепление энергий различных конфигураций комплекса в излучающем состоянии при давлении вдоль оси [100], что и наблюдается экспериментально (см. разд. 2.4).

Погрешность определения углов в работе [30] не указана. Однако из оценок следует, что в случае, если относительная погрешность величин $r_{20}^* - 1$ и $r_{30}^* - 1$ равна $\pm 10\%$, погрешность φ_2 не превышает $\pm 8^\circ$. Анализ выражений (4) и (5) показывает, что основная погрешность в значении φ_1 вблизи экспериментальных значений ρ_1 и ρ_2 определяется погрешностью φ_2 и составляет $\pm 11^\circ$.

Близость оси излучающего диполя к одному из направлений $\langle 111 \rangle$, не совпадающим с исходной осью комплекса, подтверждается и другими экспериментами (разд. 2.4 и 2.6).

2.4. Анализ полосы излучения при давлении вдоль оси [111]

Как известно (см., например, [31,38]), одноосное давление расщепляет полосу излучения (поглощения) анизотропных центров на несколько составляющих, соответствующих излучению (поглощению) групп центров с различной ориентацией относительно оси давления. Степень поляризации каждой из этих составляющих определяется долей ротатора μ в излучающем (поглощающем) диполе центра и углом между осью этого диполя в данной группе центров и осью давления. Однако в случае широкой полосы фотолюминесценции непосредственное наблюдение отдельных компонент невозможно, и для их выделения необходимо применять специальные методы, основанные на различных предположениях о свойствах расщепившихся компонент. Один из таких методов, основанный на измерениях спектров фотолюминесценции при различной ориентации электрического вектора излучения ϵ_r относительно оси давления, был предложен и осуществлен в работе [40]

Разложение широкой полосы излучения на составляющие относительно просто осуществить в случае, если эта полоса содержит только 2 компоненты. Такая ситуация для моноклиных центров реализуется при давлении вдоль оси [100] [38]. Однако, как показали эксперименты при $P \approx 8$ кбар [40], в этом случае форма полосы фотолюминесценции практически не отличается от формы полосы при $P = 0$, и расщепление компонент с $\epsilon_r \parallel P$ и $\epsilon_r \perp P$ мало. Это препятствует надежному

разложению измеренной полосы излучения на компоненты и связано с близостью оси излучающего диполя к направлению одной из осей $\langle 111 \rangle$ (разд. 2.3), т.е. к направлению диполя в тригональных центрах, для которых при $P \parallel [100]$ никакого расщепления компонент нет. Поэтому в работе [40] использовались эксперименты при одноосном давлении вдоль направления $[111]$.

Согласно рассматриваемой модели комплекса, такое давление расщепляет его полосу излучения на три компоненты, соответствующие трем группам моноклинных центров с различной ориентацией относительно оси давления. Различные конфигурации в каждой группе эквивалентны относительно оси давления, и оси их излучающих диполей лежат в плоскости симметрии дефекта и близки к одному из направлений $\langle 111 \rangle$, не совпадающих с исходной осью $V_{\text{Ga}}-\text{Te}_{\text{As}}$. Первую группу образуют комплексы, в которых давление направлено вдоль этой оси. Оси излучающих диполей составляют с ней большой угол. Во вторую группу входят комплексы, в которых ось давления не совпадает с исходной осью, но, как и в комплексах первой группы, лежит в плоскости симметрии дефекта. Оси излучающих диполей таких комплексов близки к направлению давления (см. разд. 2.3 и рис. 10). Комплексы, в которых ось давления не лежит в их плоскости симметрии, образуют третью группу. Оси их излучающих диполей также составляют большой угол с осью давления.

Комплексы второй группы при давлении имеют наименьшую энергию и их число может увеличиваться с ростом величины давления за счет поворота плоскости симметрии комплексов третьей группы (т.е. „выстраивания“ этих центров). В комплексах, имеющих при $P = 0$ стабильную конфигурацию из-за влияния близко расположенных дефектов, это происходит в том случае, когда воздействие давления начинает превосходить такое влияние.

Оставшаяся не выстроенная часть комплексов третьей группы должна давать третью компоненту излучения, так как углы между осями диполей и направлением давления, строго говоря, отличаются от таковых в первой группе.

Интенсивности излучения Y_1, Y_2, Y_3 , испускаемого в направлении $[1\bar{1}0]$ каждой из этих групп комплексов, в случае фотолюминесценции, вызываемой постоянной генерацией электронно-дырочных пар, могут быть вычислены в дипольном приближении. Выражения для них в относительных единицах имеют следующий вид:

$$Y_1(\parallel) = w_1 \left[(\sqrt{2}a_2 - b_2)^2 (1 - \mu_2) + (a_2 + \sqrt{2}b_2)^2 \frac{\mu_2}{2} \right], \quad (12)$$

$$Y_1(\perp) = \frac{1}{2} w_1 \left\{ (a_2 + \sqrt{2}b_2)^2 (1 - \mu_2) + [(\sqrt{2}a_2 - b_2)^2 + 3] \frac{\mu_2}{2} \right\}, \quad (13)$$

$$Y_2(\parallel) = 3w_2 A^* \left[(\sqrt{2}a_2 + b_2)^2 (1 - \mu_2) + (a_2 - \sqrt{2}b_2)^2 \frac{\mu_2}{2} \right], \quad (14)$$

$$Y_2(\perp) = \frac{3}{2} w_2 A^* \left\{ (a_2 - \sqrt{2}b_2)^2 (1 - \mu_2) + [(\sqrt{2}a_2 + b_2)^2 + 3] \frac{\mu_2}{2} \right\}, \quad (15)$$

$$Y_3(\parallel) = 3w_3(1 - A^*) \left[b_2^2(1 - \mu_2) + (a_2^2 + 2) \frac{\mu_2}{2} \right], \quad (16)$$

$$Y_3(\perp) = \frac{3}{2} w_3(1 - A^*) \left[(a_2^2 + 2)(1 - \mu_2) + (3 + b_2^2) \frac{\mu_2}{2} \right]. \quad (17)$$

Здесь A^* — доля комплексов второй группы в общем количестве дефектов второй и третьей групп при приложенном давлении, а w_1, w_2, w_3 — относительные доли комплексов первой, второй и третьей групп, захвативших дырку, т.е. находящихся в излучающем состоянии, в стационарных условиях.

Поскольку оси диполей в третьей группе так же, как в первой группе, близки к осям $\langle 111 \rangle$, не совпадающим с направлением давления, можно предположить, что разница между положением их полос излучения при $P \parallel [111]$ незначительна и суммарный спектр излучения содержит практически две компоненты:

$$I_1 = Y_2, \quad (18)$$

$$I_2 = Y_1 + Y_3. \quad (19)$$

Это обстоятельство и было использовано при выделении компонент спектра излучения в работе [40].

Экспериментальные спектры фотолюминесценции, связанной с комплексами $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$, при давлении 10 кбар вдоль направления $[111]$ и температуре 2 К представлены на рис. 11. Видно, что давление вызвало различие сдвигов спектров при различных направлениях электрического вектора световой волны, что свидетельствует о расщеплении спектра на несколько компонент, принадлежащих разным группам центров. Эти компоненты непосредственно не видны, и их выделение из суммарного спектра фотолюминесценции в каждой из поляризаций основывалась на следующих простейших предположениях.

1. Число расщепившихся компонент спектра равно двум.

2. Энергетическое положение этих компонент не меняется при изменении плоскости поляризации регистрируемого излучения, а форма их спектров одинакова и совпадает с формой спектра при $P = 0$, когда расщепление компонент отсутствует.

Результаты такого разделения компонент также показаны на рис. 11. Достигнутое при этом хорошее совпадение полного экспериментального спектра излучения в каждой из поляризаций с суммарным спектром компонент, форма которых совпадает с формой спектра в отсутствии давления, показывает, что расщепление

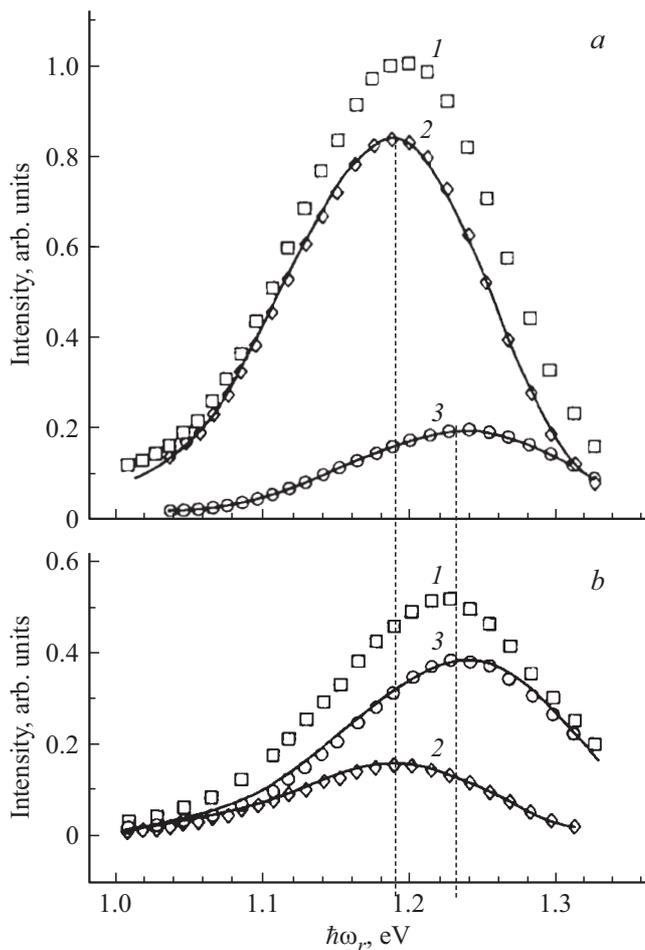


Рис. 11. Спектры фотолюминесценции комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ при температуре 2 К и давлении 10 кбар вдоль направления [111] [40]. *a* — $\epsilon_r \parallel P$, *b* — $\epsilon_r \perp P$. 1 — эксперимент, кривые 2 и 3 — компоненты 1 и 2, форма которых совпадает с формой спектра фотолюминесценции при $P = 0$, точки 2 и 3 — величины интенсивностей фотолюминесценции, которые в сумме дают экспериментальный спектр и наилучшим образом совпадают с кривыми 2 и 3.

при давлении компонент излучения, связанных с первой и третьей группами комплексов, мало, что может свидетельствовать о близости оси излучающего диполя этих конфигураций к осям (111). Низкоэнергетическая компонента 1 (рис. 11) соответствует комплексам второй группы, в которой ось диполя близка к оси давления. Расщепление компонент при $P = 10$ кбар равно ~ 38 мэВ. Относительные величины их максимумов при электрическом векторе излучения, параллельном и перпендикулярном оси давления $I_{1\max}(\parallel)$, $I_{2\max}(\parallel)$, $I_{1\max}(\perp)$, $I_{2\max}(\perp)$, составляют соответственно ~ 0.85 , ~ 0.19 , ~ 0.15 и ~ 0.385 .

При анализе результатов считалось, что скорости захвата дырок и электронов для дефектов всех групп при приложенном давлении так же, как и при $P = 0$, одинаковы и поэтому при низкой температуре $w_1 = w_2 = w_3$.

Тогда, если полагать, что ось излучающего диполя точно соответствует одному из направлений типа (111), не совпадающему с исходной осью $V_{Ga}-Te_{As}$, из выражений (12)–(19) следует, что

$$\frac{I_1(\parallel)}{I_1(\perp)} = 2 \frac{1 - \mu_2}{\mu_2}, \quad (20)$$

$$\frac{I_2(\parallel)}{I_2(\perp)} = 2 \frac{1 + 3\mu_2}{8 - 3\mu_2}, \quad (21)$$

$$\frac{I_1(\parallel)}{I_2(\parallel)} = \frac{1 - \mu_2}{1 + 3\mu_2} \frac{27A^*}{4 - 3A^*}. \quad (22)$$

Поскольку форма каждой из компонент спектра одинакова, отношения интегральных интенсивностей в (20)–(22) могут быть заменены отношением величин каждой компоненты в максимуме излучения. Используя их значения, из (20) или (21) можно определить μ_2 , а из (22) — A^* . Это дает $\mu_2 \approx 0.26$ и $A^* \approx 0.73$ (если все комплексы являются изолированными, в отсутствие выстраивания дисторсий, т. е. при $P = 0$, эта величина в рассматриваемой модели равна 1/3).

При $\varphi_2 \approx 29^\circ$ выражения (12)–(19) и приведенные выше результаты разложения спектра на рис. 11 дают $\mu_2 \approx 0.25$ и $A^* \approx 0.75$.

2.5. Особенности выстраивания ян-теллеровских дисторсий комплекса

Результаты экспериментов, описанные в предыдущих разделах, означают, что при низких температурах и $P = 0$ избирательное возбуждение определенных конфигураций комплексов, осуществляемое с помощью поляризованного резонансного возбуждения, сопровождается сохранением неравномерности распределения излучающего состояния по всем возможным конфигурациям в течение времени, превышающем время жизни этого состояния τ_0 . Это и дает наблюдаемую поляризацию фотолюминесценции при резонансном поляризованном возбуждении. Отсутствие изменений в поляризационных диаграммах комплекса при повышении температуры от 2 до 77 К [34] свидетельствует о том, что характеристическое время переориентации ян-теллеровских дисторсий излучающего состояния даже при 77 К в переориентирующихся комплексах значительно превосходит его время жизни, которое, согласно результатам работы [23], сравнительно велико (в образцах n -GaAs:Te с концентрацией электронов $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\tau_0 \approx 10^{-6} \text{ с}$).

Такая ситуация, как показано в [41], сохраняется по крайней мере до температур ~ 130 К (рис. 12) и связана с высоким барьером между эквивалентными конфигурациями отдельного комплекса в излучающем состоянии, препятствующем переходам из одной конфигурации в другую. Вместе с тем, как следует из исследования поляризации фотолюминесценции при одноосных давлениях и межзонном возбуждении (рис. 5–7), выстраивание дисторсий излучающего состояния происходит

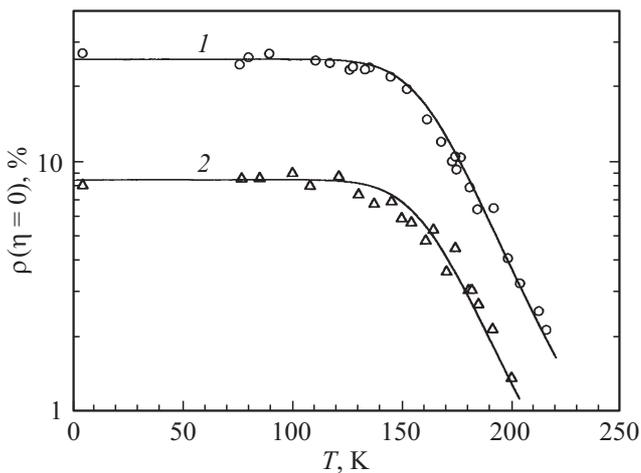


Рис. 12. Зависимость степени поляризации полосы фотолуминесценции с максимумом при энергии фотонов 1.18 эВ в *n*-GaAs:Te от температуры [41]. Поляризованное резонансное возбуждение при $\hbar\omega_{\text{ex}} = 1.38\text{--}1.40$ эВ и $\eta = 0$. Конфигурация эксперимента; 1 — [110]–[001], 2 — [100]–[001].

уже при температуре 2 К. Совокупность этих фактов означает, что под влиянием давления непосредственно вследствие переходов между различными конфигурациями комплекса выстраиваются только дисторсии в поглощающем состоянии, и это выстраивание сохраняется при возбуждении комплекса в излучающее состояние [41]. Ступенчатый характер изменения поляризации с ростом давления вблизи $P = 0$ при температуре 2 К и сильное уменьшение поляризации при увеличении температуры до 77 К, наблюдаемое при межзонном возбуждении (рис. 6), свидетельствуют о том, что механизм переориентации включает термоактивационную ступень. В экспериментах по влиянию одноосного давления при возбуждении фотолуминесценции за счет генерации электронно-дырочных пар [35,36], как показывают оценки, среднее значение времени между актами захвата дырки отдельным центром при 77 К не превышало время жизни излучающего состояния более чем на 2 порядка. Это означает, что высота барьера в поглощающем состоянии должна быть заметно меньше, чем в излучающем.

Аналогичное ступенчатое увеличение поляризации при 2 К и ее исчезновение при 77 К наблюдается и при резонансном возбуждении. Это показывает, что захват дырок из валентной зоны при возбуждении люминесценции путем генерации электронно-дырочных пар не влияет на переориентацию (т.е. рекомбинационно-стимулированная переориентация, обнаруженная для центров Au_{Ga} в GaAs [42], в случае комплексов $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ не играет существенной роли). На рис. 13 такое ступенчатое изменение наведенной поляризации демонстрируется для давления вдоль оси [111], которое, выстраивая дисторсии комплексов в поглощающем состоянии, увеличивает число дефектов, наиболее эффективно переводимых в излучающее состояние при резонансном

возбуждении. Зависимость величины поляризации от энергии возбуждающих фотонов в этом случае вызывается расщеплением энергетических уровней центров различных конфигураций под влиянием давления.

Быстрое падение степени наведенной поляризации ρ при резонансном поляризованном возбуждении и нулевом давлении в случае высоких температур (рис. 12) может быть связано с непосредственной переориентацией дисторсий в излучающем состоянии. В этом случае неравномерность распределения излучающего состояния по всем возможным конфигурациям комплекса падает, и абсолютная величина наведенной поляризации при резонансном поляризованном излучении должна уменьшиться. Другой причиной падения может быть термическая эмиссия дырок из излучающего состояния комплекса в валентную зону. В стационарных условиях эти дырки впоследствии повторно захватываются на комплексы с любой ориентацией дисторсий и любым направлением исходной оси, переводя комплексы в излучающее состояние, что при повышении температуры приводит к более равномерному распределению этого состояния по всем возможным конфигурациям комплекса.

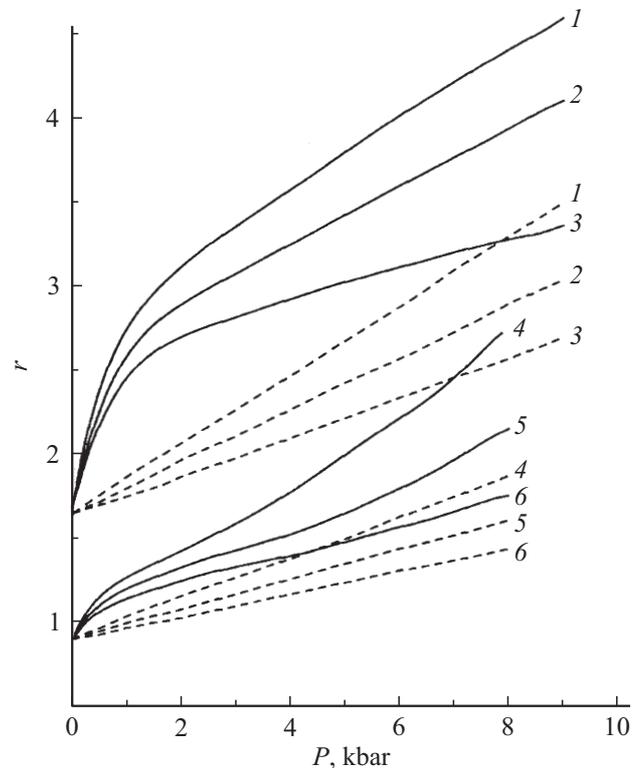


Рис. 13. Поляризационное отношение фотолуминесценции в полосе излучения $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ при резонансном поляризованном возбуждении в зависимости от величины давления вдоль оси [111] [41]. T, K : сплошные линии — 2, штриховые линии — 77. 1–3 — $\eta = 0$, 4–6 — $\eta = 90^\circ$. $\hbar\omega_{\text{ex}}, \text{эВ}$: 1, 4 — 1.40; 2, 5 — 1.43; 3, 6 — 1.46. $\hbar\omega_r \approx 1.2$ эВ. Конфигурация возбуждения и наблюдения фотолуминесценции [110]–[112].

Анализ результатов измерений этого падения в однопольном приближении [43] привел к заключению, что основную роль играет термическая эмиссия дырок. При этом было получено, что энергия активации этой эмиссии составляет ~ 170 мэВ. В то же время оценки, основанные на возможных величинах энергии фононов неполносимметричных колебаний, дают величину энергетического барьера для переориентации дисторсий в излучающем состоянии не ниже 200 мэВ, и этот процесс может дать заметный вклад в зависимость $\rho(T)$ при температурах вблизи 200 К и выше [41,43].

2.6. Термическое перераспределение заряда между комплексами различной ориентации и изменение поляризации их излучения при одноосной деформации

Если, как описано в предыдущем разделе, термическая эмиссия дырок из комплексов в излучающем состоянии приводит к понижению поляризации их излучения при резонансном поляризованном возбуждении при $P = 0$, то в случае высоких одноосных давлений такая эмиссия может привести к увеличению интегральной поляризации излучения.

Действительно, внешняя одноосная деформация кристалла нарушает эквивалентность однотипных анизотропных центров, имеющих различную ориентацию относительно направления деформации, и вносит различные изменения в энергетические уровни, вводимые этими центрами в запрещенную зону полупроводника. Для центров с широкой полосой люминесценции, как у рассматриваемых нами комплексов $V_{Ga}Te_{As}$, такое расщепление уровней мало изменяет спектр фотолюминесценции, однако оно может привести к существенному различию энергии активации термической эмиссии носителей с групп центров разной ориентации. В результате этого в условиях наблюдения фотолюминесценции при одноосной деформации и повышении температуры скорость термической эмиссии носителей, захваченных глубокими центрами в излучающем состоянии, может достигнуть скорости излучательного захвата этими центрами носителей противоположного знака и стать больше ее для центров с определенной ориентацией относительно оси деформации. Поскольку, как уже отмечалось, термический выброс носителей с этих центров сопровождается их повторным захватом на центры любой ориентации с равной вероятностью, в стационарных условиях в излучающем состоянии будет находиться относительно больше центров с ориентацией, отвечающей наибольшей энергии активации термической эмиссии захваченных носителей. Подобный перенос заряда от центров одной ориентации к центрам другой ориентации приводит к частичному или полному устранению первых из процесса излучательной рекомбинации и изменению интегральной поляризации излучения в некотором диапазоне температур вследствие возникновения преимущественной ориентации центров излучательной рекомбинации.

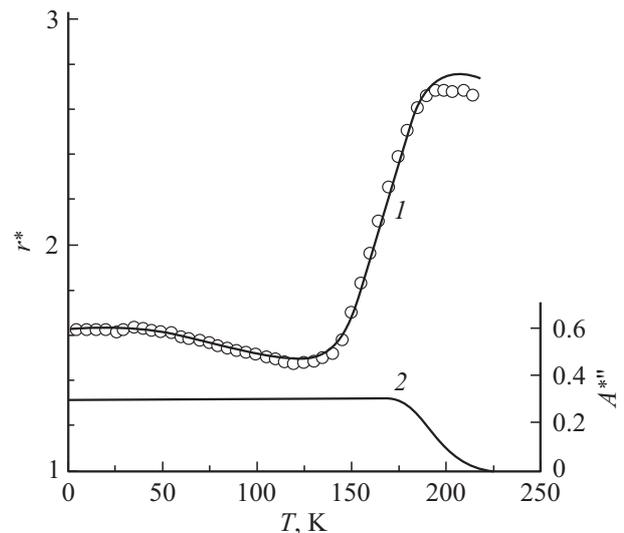


Рис. 14. Зависимости от температуры интегрального поляризационного отношения полосы фотолюминесценции 1.2 эВ в n -GaAs:Te при давлении 10 кбар вдоль оси [111] (1) и принятой при расчете доли не перестраивающихся комплексов второй группы (2). Точки — эксперимент [44], кривая — расчет при величинах параметров, указанных в тексте.

Поскольку энергетический уровень выстроенных при $P \parallel [111]$ комплексов $V_{Ga}Te_{As}$, дающих рост поляризационного отношения, в излучающем состоянии расположен ближе к дну зоны проводимости, чем у не выстроенных (см. разд. 2.4), описанный эффект должен дать рост интегральной поляризации излучения при повышении температуры. Это и было обнаружено в работе [44] при возбуждении фотолюминесценции генерацией электронно-дырочных пар и наблюдении излучения в направлении, перпендикулярном оси давления (рис. 14).

Рассмотрим в этих условиях интегральную поляризацию полосы излучения, вызванного рекомбинацией электронно-дырочных пар через уровни исследуемых комплексов, с учетом термической эмиссии дырок в излучающем состоянии. Будем полагать, что сечения захвата электронов и дырок комплексом не зависят от ориентации исходной оси комплекса и его дисторсии относительно оси давления.

При $P \parallel [111]$ совокупность ранее эквивалентных комплексов разделится на 3 группы. В первой группе исходная ось $V_{Ga}-Te_{As}$ совпадает с осью давления и выстраивание дисторсий под влиянием давления в ней не происходит. Во второй и третьей группах конфигурации комплекса соответствуют разным направлениям диполя относительно оси давления и будут иметь разную энергию. Поскольку для центров этих групп возможны переходы из одной группы в другую просто за счет поворота плоскости симметрии вокруг исходной оси комплекса (изменения ориентации ян-теллеровских дисторсий), в совокупности центров второй и третьей групп может

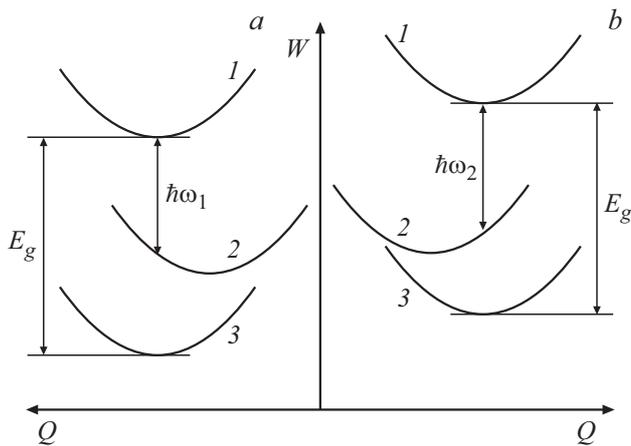


Рис. 15. Схема адиабатических потенциалов (W) системы электрон + комплекс второй (a) и третьей (b) групп в пространстве обобщенных координат (Q), связанных с неполносимметричными колебаниями, при $P \parallel [111]$. 1 — электрон на дне зоны проводимости (излучающее состояние), 2 — электрон на комплексе (поглощающее состояние), 3 — электрон у вершины валентной зоны.

происходить выстраивание центров. Адиабатические потенциалы W в системе обобщенных координат Q , связанных с неполносимметричными фононами, вызывающими эффект Яна-Теллера, для совокупности комплексов второй и третьей групп и электрона, который может находиться как на комплексе, так и в разрешенных зонах, при $P \parallel [111]$ представлены на рис. 15.

Положение энергетических уровней всех групп комплексов в излучающем состоянии относительно краев разрешенных зон показано на рис. 16. Наибольшую энергию связи дырок в этом состоянии, соответствующую уровню энергии E_2 (рис. 16) ([37,40], разд. 2.4), имеют комплексы группы 2, в которой ось оптического диполя близка к оси давления.

Согласно выводам работы [41] (разд. 2.5), изменение направления дисторсии отдельного центра возможно только в поглощающем состоянии и направление оси оптического диполя в излучающем состоянии жестко связано с направлением этого диполя в поглощающем состоянии. Пусть N_1, N_2 и N_3 — полные концентрации дефектов первой, второй и третьей групп, энергетические уровни которых при переходе в излучающее состояние равны соответственно E_1, E_2 и E_3 (рис. 16), а p_1, p_2 и p_3 — концентрации этих же дефектов, уже находящихся в излучающем состоянии (т.е. в состоянии, соответствующем локализации на дефекте дырки). Тогда, рассматривая захват и эмиссию дырок и захват электронов, легко показать, что в стационарном состоянии в условиях слабого возбуждения люминесценции этих дефектов ($p_1 \ll N_1, p_2 \ll N_2, p_3 \ll N_3$)

$$p_1 = \frac{C_p \tau_0 N_1}{1 + (1 - m) C_p \tau_0 N_v \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}, \quad (23)$$

$$p_2 = \frac{C_p \tau_0 N_2}{1 + (1 - m) C_p \tau_0 N_v \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)}, \quad (24)$$

$$p_3 = \frac{C_p \tau_0 N_3}{1 + (1 - m) C_p \tau_0 N_v \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right)}. \quad (25)$$

Здесь C_p — коэффициент захвата дырок центрами, N_v — эффективная плотность состояний валентной зоны при одноосном давлении, τ_0 — характеристическое время рекомбинации дырок на центре с электронами зоны проводимости, m — отношение скорости захвата дырок на комплексы к полной скорости ухода дырок из валентной зоны вследствие захвата на другие глубокие центры и межзонной рекомбинации [21,24,44]. N_1 не изменяется с давлением и при равновероятном распределении исходных осей $V_{Ga}-Te_{As}$ составляет 1/4 от полного числа комплексов N . Остальные $(3/4)N$ комплексов представляют собой комплексы второй и третьей групп, т.е.

$$(3/4)N = N_2 + N_3. \quad (26)$$

Если часть комплексов этих групп способна перестроиться при давлении, соотношение между их равновесными концентрациями N'_2 и N'_3 будет зависеть от температуры

$$\frac{N'_3}{N'_2} = 2 \exp\left(-\frac{\Delta E'}{kT}\right), \quad (27)$$

где $\Delta E'$ — разность между энергиями комплексов третьей и второй групп в поглощающем состоянии при одноосном давлении вдоль направления [111].

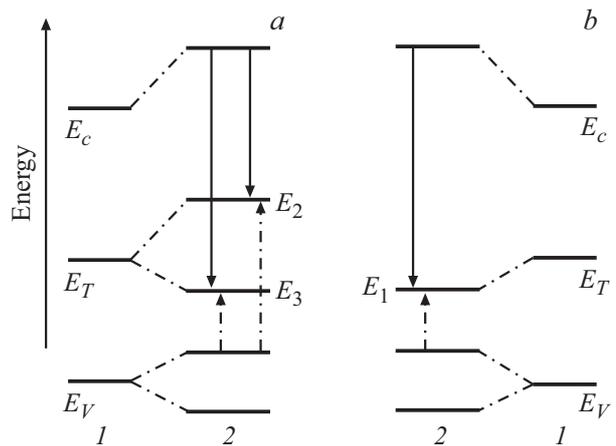


Рис. 16. Схематическое изображение взаимного расположения границ разрешенных зон и энергетических уровней комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ в излучающем состоянии в отсутствии внешнего давления (1) и при одноосном давлении вдоль оси [111] (2) [44]. a — комплексы второй и третьей групп, b — комплексы первой группы. E_c, E_v и E_T — соответственно энергии дна зоны проводимости, вершины валентной зоны и уровни комплексов при $P = 0$. E_1, E_2 и E_3 — энергетические уровни комплексов первой, второй и третьей групп при давлении.

Величина $\Delta E'$ может заметно отличаться от аналогичной разницы энергий этих групп в излучающем состоянии, однако при температурах ниже ~ 40 К и $P = 10$ кбар она значительно превышает kT . Об этом свидетельствует постоянство интегрального поляризационного отношения в указанном диапазоне температур (рис. 14).

При подсчете полных концентраций N_2 и N_3 следует учитывать, что часть комплексов N_2'' и N_3'' может быть заморожена и не перестраивается при данном давлении и температуре, т. е. соотношение между N_2'' и N_3'' является произвольным.

Коэффициенты пропорциональности, связывающие концентрации центров N_1 , N_2 и N_3 с p_1 , p_2 и p_3 в выражениях (23)–(25), представляют собой относительные вероятности излучения w_1 , w_2 и w_3 в стационарном состоянии, введенные ранее в выражениях (12)–(17). Доля центров первой группы, как упоминалась выше, постоянна и в относительных единицах учтена в выражениях (12) и (13). В тех же относительных единицах с помощью параметра A^* учтены и доли центров второй и третьей групп: $A^* = (N_2' + N_2'')/(N_2 + N_3)$. Полная концентрация центров этих групп, согласно (26), должна сохраняться. Интегральное поляризационное отношение всей системы комплексов при $P \parallel [111]$ определялось по формуле

$$r'_{111}(T) = \frac{Y_1(\parallel) + Y_2(\parallel) + Y_3(\parallel)}{Y_1(\perp) + Y_2(\perp) + Y_3(\perp)}. \quad (28)$$

Для уменьшения числа параметров, описывающих систему, в работе [44] предполагалось, что

$$E_1 = E_3.$$

Это предположение, как и в разд. 2.4, основывалось на близости осей излучающих диполей комплексов с энергиями E_1 и E_3 к направлениям типа $\langle 111 \rangle$, не совпадающим с осью давления $[111]$, и, следовательно, на приблизительном равенстве углов между этими осями и направлением давления для таких центров.

При аппроксимации экспериментальных данных (рис. 14) в соответствии с изложенным в разд. 2.3 принималось, что $\mu_2 = 0.25$, $\varphi_2 = 28^\circ 40'$. Зависимость величины $C_p N_v \tau_0$ от температуры точно неизвестна, поскольку с увеличением температуры N_v растет, а при каскадном и многофононном механизмах захвата коэффициент захвата может сильно падать [45]. Для простоты в области температур 125–215 К, где термическая эмиссия дырок с комплексов становится существенной (рис. 14), величина $C_p N_v \tau_0$ считалась постоянной или уменьшающейся. Давление вдоль оси $[111]$ величиной 10 кбар сильно расщепляет вершину валентной зоны, заметно уменьшая плотность состояний у ее вершины [46]. В сферическом приближении эффективная масса плотности состояний M в этом случае определя-

ется соотношением

$$M^{3/2} = \frac{4m_h m_l}{3m_h + m_l} m_h^{1/2},$$

где m_h и m_l — массы тяжелых и легких дырок.

В соответствии с этим выражением N_v при высоких давлениях будет составлять ~ 0.19 от значений при $P = 0$.

Наблюдаемое экспериментально постоянство $r^*(T)$ при низких температурах означает также, что экспоненциальные члены в (23)–(25) малы, т. е. $w_1 = w_2 = w_3$. Тогда из $r^*(2\text{ К})$ с помощью соотношений (12)–(17) может быть определено A^* . Это позволяет получить, что в исследованном в [44] комплексе при $T = 2\text{ К}$ доля центров второй группы $A^* \approx 0.6$, а третьей ~ 0.4 . Отличие A^* от 1 означает, что при низкой температуре все центры третьей группы заморожены, тогда как доля замороженных центров во второй группе может быть любой. Дальнейшая зависимость r^* от температуры может быть описана при различных предположениях относительно поведения центров второй и третьей групп с увеличением температуры. При этом соотношения (26) и (27) должны выполняться.

На рис. 14 представлены результаты аппроксимации в предположении, что часть центров второй группы, доля которых $A^{**} = N_2''/(N_2 + N_3) = 0.3$, остается не перестраивающейся до 175 К, а замороженное количество центров третьей группы остается неизменной во всем исследованном интервале температур. Подобное отличие в поведении замороженных центров разных групп может быть связано с различиями в положении осей их оптических диполей (т. е. минимумов адиабатического потенциала, в которых находится центр) относительно оси давления, в результате чего изменения адиабатического потенциала вблизи центра под влиянием давления различаются. Расчетная кривая была получена при следующих величинах параметров: $\Delta E' = 25$ мэВ, $E_1 = E_3 = 152$ мэВ, $E_2 = 190$ мэВ, $(1-m)C_p \tau_0 N_v = 5 \cdot 10^4$, остающихся неизменными в диапазоне температур 125–215 К. Изменение доли замороженных центров второй группы показано на рис. 14.

Другое возможное предположение состоит в том, что все центры второй группы являются не замороженными уже при 2 К, а центры третьей группы, замороженные при низких температурах, с ростом температуры в диапазоне 125–215 К начинают постепенно становиться способными к переориентации при приложенном давлении или по-прежнему остаются замороженными. В этих случаях при постоянной величине $(1-m)C_p \tau_0 N_v$ в диапазоне $(5-3) \cdot 10^4$ и $\Delta E' = 27$ мэВ аппроксимация экспериментальной зависимости $r^*(T)$ достигалась до температуры ~ 200 К. Однако при $T = 215$ К расчетное значение $r^*(T)$ заметно превышало экспериментальное. Это расхождение устранялось, если предположить, что величина $(1-m)C_p \tau_0 N_v$ уменьшается с ростом температуры от 125 К и в области температур 200–220 К в 2–3 раза ниже, чем при 125 К.

Во всех случаях падение интегрального поляризационного отношения в области температур до 125 К вызвано увеличением концентрации центров третьей группы с ростом температуры в соответствии с соотношением (27), а его сильный рост при $T > 125$ К — с термической эмиссией дырок, приводящей к сильному уменьшению w_1 и w_3 относительно w_2 .

Отметим также, что из-за высоких значений энергий активации термической эмиссии дырок члены в знаменателях выражений (23)–(25), содержащие экспоненту, при температурах < 125 К пренебрежимо малы при любых разумных значениях $(1-m)C_p\tau_0N_v$. В силу этого изменение предэкспоненциального множителя в этом диапазоне температур не существенно.

2.7. Модель комплекса $V_{Ga}Te_{As}$

Как следует из анализа описанных в предыдущих разделах экспериментов, исходно тригональный изолированный комплекс вследствие эффекта Яна-Теллера понижает свою симметрию до моноклинной и имеет три эквивалентные конфигурации, характеризующиеся существованием плоскости симметрии типа $\{110\}$, в которой лежит исходная тригональная ось. При этом направления осей оптических диполей комплекса в поглощающем и излучающем свет состояниях сильно различаются друг от друга и от исходной тригональной оси комплекса. Спонтанные переходы комплекса из одной эквивалентной конфигурации в другую при гелиевых температурах возможны только в поглощающем состоянии, тогда как в излучающем состоянии за времена жизни этого состояния порядка мкс такие переходы не наблюдаются по крайней мере до температур ~ 200 К (разд. 2.5). Связь этих свойств друг с другом, зарядовым состоянием комплекса и параметрами, характеризующими влияние донора и эффект Яна-Теллера, могут быть поняты из рассмотрения следующей модели [47].

Эта модель, как и модель, предложенная для качественной интерпретации свойств комплексов вакансии — донор в Si [12,13], рассматривает исходно тригональный комплекс, искаженный вследствие взаимодействия электронов с неполносимметричными колебаниями, однако предполагает иной порядок расположения одноэлектронных уровней энергии в центре C_{3v} симметрии. Как и в [12,13], самым глубоким является уровень состояния симметрии a_1 , образуемый оборванной связью донора с вакансией. Состояния же с симметрией a_1 и e , образованные оборванными связями трех атомов As, окружающих вакансию, имеют порядок следования, противоположный принятому в [13], т. е. уровень a_1 расположен ближе к зоне проводимости, чем уровень e (рис. 17, *a*). Сильное взаимодействие с донором вызывает значительное искажение исходных волновых функций вакансии (см., например, [13]). При этом симметрия волновой функции верхнего a_1 состояния не меняется, но дипольный матричный элемент оптического перехода электрона из c -зоны в это состояние

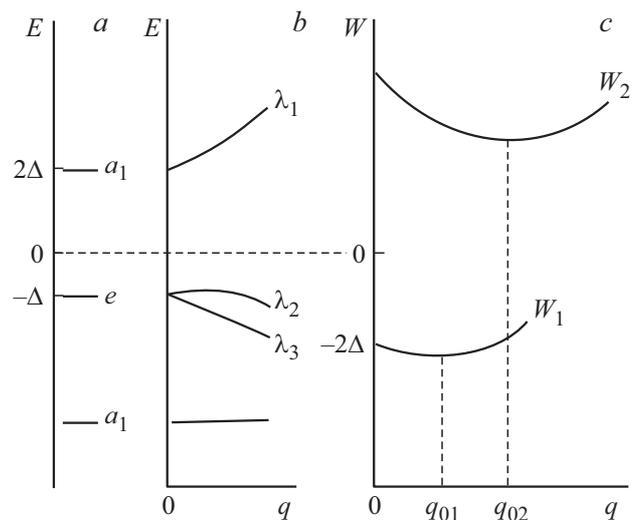


Рис. 17. Схема электронных уровней и адиабатических потенциалов комплекса $V_{Ga}Te_{As}$. *a* — схема электронных уровней исходного тригонального комплекса, *b* — зависимость одноэлектронных уровней энергии от величины обобщенной координаты колебательного движения q при $\beta = 0$, *c* — сечение адиабатических потенциалов при $\beta = 0$ для системы комплекс + 7 электронов в поглощающем и излучающем состояниях.

будет значительно отличаться от матричного элемента вакансионного состояния. Взаимодействие электронов на двух верхних одноэлектронных состояниях (a_1 и e) с неполносимметричными фононами E -типа [48] (псевдоэффект Яна-Теллера и эффект Яна-Теллера) приводят к дальнейшему понижению симметрии комплекса до моноклинной, расщеплению электронного e -состояния и дальнейшему изменению волновых функций электронов. При этом, как и в [12,13], можно полагать, что самое глубокое по энергии состояние a_1 под влиянием электрон-фононного взаимодействия не меняется.

Рассматривая взаимодействие исходно тригонального комплекса с E -колебаниями в кубической решетке, удобно ввести новую прямоугольную систему координат, в которой ось Z совпадает с объемной диагональю куба, содержащей донор, а ось X лежит в плоскости симметрии моноклинного центра (рис. 10). Обобщенные координаты E -колебаний, связанные с этой системой, обозначим через Q_x и Q_y . Тогда гамильтониан, описывающий влияние донора и взаимодействие одного электрона с E -колебаниями в базисе исходных вакансионных волновых функций X, Y, Z имеет вид

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} -\Delta + F_2 Q_x & -F_2 Q_y & F_1 Q_x \\ -F_2 Q_y & -\Delta - F_2 Q_x & F_1 Q_y \\ F_1 Q_x & F_1 Q_y & 2\Delta \end{pmatrix}, \quad (29)$$

где 3Δ — расстояние между уровнями верхних a_1 - и e -состояний без учета электрон-фононного взаимодействия, F_1 и F_2 — константы, описывающие соответственно псевдоэффект и эффект Яна-Теллера. (Далее в

тексте для краткости оба эффекта будут обозначаться как ЭЯТ). Отметим также, что в формуле (29) и вытекающих из нее дальнейших выражениях полагать $\Delta = 0$ нельзя, поскольку в этом случае симметрия комплекса тетрагональная, и конфигурация собственных колебаний атомов, входящих в него, иная. В приближении бесконечно тяжелых ядер волновые функции Ψ_i и энергии одноэлектронных состояний λ_i ($i = 1, 2, 3$) определяются из уравнения

$$\hat{H}\Psi_i = \lambda_i\Psi_i. \quad (30)$$

При $Q_x, Q_y = 0$, $\lambda_2, \lambda_3 = -\Delta$, $\lambda_1 = 2\Delta$.

При $Q_x, Q_y \neq 0$ выражения для λ_i становятся громоздкими, и в дальнейшем для качественного рассмотрения мы будем использовать более простые выражения, полученные при условии, что $F_1 \gg F_2$:

$$\lambda_1 = \frac{\Delta}{2} + \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + F_1^2 q^2} + \frac{F_1^2 F_2 q^3 \cos 3\beta}{2\left(\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + F_1^2 q^2} + \frac{3}{2}\Delta\right)\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + F_1^2 q^2}}, \quad (31)$$

$$\lambda_2 = \frac{\Delta}{2} - \sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + F_1^2 q^2} + \frac{F_1^2 F_2 q^3 \cos 3\beta}{2\left(\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + F_1^2 q^2} - \frac{3}{2}\Delta\right)\sqrt{\frac{9}{4}\Delta^2 + F_1^2 q^2}}, \quad (32)$$

$$\lambda_3 = -\Delta - F_2 q \cos 3\beta, \quad (33)$$

где введены обозначения $Q_x = q \cos \beta$, $Q_y = q \sin \beta$ и угол β отсчитывается в плоскости XY от оси X .

В поглощающем состоянии вакансионный комплекс связывает 7 электронов,¹ два из которых находятся на самом глубоком уровне, их энергия дает постоянный вклад в энергию как поглощающего, так и излучающего состояний и в дальнейшем не будет учитываться. Остальные состояния, на которых находятся 5 электронов, изменяются под влиянием ЭЯТ, и это необходимо учитывать при вычислении адиабатического потенциала центра. Поскольку $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$, полная энергия этих 5 электронов в пренебрежении взаимодействием между ними по сравнению с влиянием донора и ЭЯТ [49] может равняться $-\lambda_1$, $-\lambda_2$ или $-\lambda_3$. Минимальное значение полной энергии будет равно $-\lambda_1$, т.е. в равновесных условиях при низких температурах в самом слабосвязанном состоянии λ_1 находится один электрон. Для определения равновесной конфигурации комплекса в поглощающем состоянии необходимо определить положение минимума адиабатического потенциала W_1 , равного сумме полной электронной энергии 5 локализованных электронов и энергии упругих колебаний (рис. 17, с):

$$W_1 = -\lambda_1 + \frac{\kappa}{2} q^2, \quad (34)$$

¹ Это означает, что комплекс в n -GaAs однократно отрицательно заряжен. Это же заключение было сделано в работе [1] на основании термодинамического анализа степени компенсации доноров в GaAs, выращенном в различных условиях.

где $\frac{\kappa}{2} q^2$ — упругая энергия E -колебаний атомов, K — коэффициент упругости. Согласно (34), в пространстве обобщенных координат Q_x, Q_y при $F_2 = 0$ W_1 не зависит от β и представляет собой кольцевой желоб с радиусом q_{01} . При $0 < |F_2| \ll F_1$ на этом желобе возникают 3 минимума адиабатического потенциала, которые при $F_2 > 0$ отвечают $\beta = 0, 120$ и 240° .

В излучающем состоянии на комплексе связано 6 электронов и поэтому на рассматриваемых верхних состояниях локализовано только 4 электрона, а пятый электрон находится в зоне проводимости. Минимальная полная электронная энергия 5 электронов будет равна $-2\lambda_1 + E_c$, где E_c — энергия электрона в c -зоне. В этом случае электронное состояние с энергией λ_1 в равновесных условиях при низких температурах полностью опустошено. В излучающем состоянии адиабатический потенциал системы комплекс + 5 электронов равен (рис. 17, с)

$$W_2 = -2\lambda_1 + \frac{\kappa}{2} q^2 + E_c. \quad (35)$$

Поскольку электрон в зоне проводимости не взаимодействует с E -колебаниями, E_c не зависит от q , и вид W_2 в пространстве обобщенных координат E -колебаний отличается от (34) только коэффициентом 2 перед λ_1 . Как видно из (31), это эквивалентно замене в (31) F_1, F_2 и Δ соответственно на $2F_1, 2F_2$ и 2Δ . При принятом условии $F_1 \gg F_2$ величина q_{0n} в минимуме адиабатических потенциалов обоих состояний определяется только F_1 :

$$q_{0n} = \frac{nF_1}{K} \sqrt{(1 - a_n^2)}, \quad (36)$$

где $n = 1$ или 2 соответственно для поглощающего или излучающего состояния,

$$a_n = \frac{3}{2n} \frac{\Delta}{F_1^2/K}. \quad (37)$$

Как следует из (36) и (37), q_{02} заметно превышает q_{01} , т.е. величина ян-теллеровского искажения комплекса в излучающем состоянии сильно возрастает (рис. 17, с).

При резонансном возбуждении вблизи длинноволнового края переходы электронов в c -зону происходят именно с состояния λ_1 . В это же состояние переходит электрон из c -зоны при излучении. Однако волновые функции этого состояния в минимумах адиабатического потенциала в силу различия искажения комплекса в излучающем и поглощающем состояниях различаются. При $\beta = 0$

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{1 - a_n} |X\rangle + \sqrt{1 + a_n} |Z\rangle \right). \quad (38)$$

При $a_n = 1$ минимум адиабатического потенциала смещается в точку $q_{0n} = 0$ и при $a_n > 1$ выражения (36) и (38) неприменимы (ЭЯТ подавляется влиянием донора).

Волновые функции состояния λ_1 в двух других конфигурациях комплекса имеют такой же вид в аналогичной

системе координат, связанной с плоскостью симметрии каждой конфигурации.

Переходы электронов при поглощении света с энергией фотонов вблизи длинноволнового края резонансного поглощения света комплексом и последующем излучении происходят между состоянием вблизи дна зоны проводимости, т.е. состоянием *s*-типа и состоянием λ_1 при различающихся искажениях центра. Тогда в силу соотношения (38) дипольный матричный элемент перехода имеет составляющие вдоль осей *X* и *Z*. Это означает, что оси поглощающего и излучающего диполей пересекаются с исходной осью тригонального центра (ось *Z*) под углом θ_n (рис. 10), который отсчитывается от оси *Z* в направлении к оси *X* и определяется соотношением

$$\theta_n = \arctg \sqrt{\frac{1 - a_n}{1 + a_n}} \frac{d_x}{d_z}, \quad (39)$$

где d_x — проекция на ось *X* дипольного момента при оптических переходах между *c*-зоной и исходным *e* — состоянием, а d_z — проекция на ось *Z* дипольного момента между *c*-зоной и исходным a_1 -состоянием. Из выражения (39) видно, что в излучающем состоянии из-за уменьшения a_n (выражение (37)) θ_n должно увеличиваться по сравнению с поглощающим состоянием, что и следует из анализа экспериментальных данных.

Эмпирическая модель, применявшаяся при анализе экспериментальных данных (см. разд. 2.3), предполагала существование, кроме линейного осциллятора, также и некогерентного с ним ротатора. Рассмотренная модель не опирается на такое представление. Введение ротатора может означать существование в поглощении и излучении каждой конфигурации комплекса в совокупности различно направленного компонента, линейно поляризованной в плоскости, перпендикулярной оси основного линейного осциллятора, т.е. в плоскости *XU*. Для аппроксимации поляризации суммарного светового потока, излучаемого осцилляторами, имеющими эту компоненту, в различных геометриях эксперимента и вводится эффективный ротатор в эмпирической модели. Причины возникновения такой совокупности могут быть различны.

Как отмечалось ранее, значительная доля исследованных центров не переориентируется из-за влияния на такой комплекс других близко расположенных локальных центров. Их влияние может не только стабилизировать индивидуальный тип конфигурации, но в случае, если этот дополнительный дефект не лежит в той же плоскости симметрии типа {110}, выводить ось линейного осциллятора из этой плоскости. (Симметрия системы комплекс + дополнительный дефект понижается). Различие в направлении этих компонент осцилляторов возникает из-за различных положений дополнительных дефектов. В силу их некогерентности особенности поляризации, связанные с ними, сохраняются в суммарном световом потоке, регистрируемом в выбранном в эксперименте направлении. Вместе с тем благодаря равновероятному

расположению дополнительных дефектов по всем возможным направлениям среднее направление осей линейных осцилляторов в совокупности таких комплексов соответствует оси, задаваемой минимумом адиабатического потенциала изолированного комплекса.

Другой причиной возникновения подобных компонент является смещение атомов в колебательном движении, которое играет существенную роль как для неперестраивающихся, так и для перестраивающихся комплексов. Иными словами, оптические переходы идут не только из минимума адиабатического потенциала (АП), т.е. происходят не только при q_{0n} и $\beta = 0, 120, 240^\circ$. В моменты таких переходов симметрия комплекса становится ниже моноклинной. Это приводит к возникновению компонент $|Y\rangle$ в электронных волновых функциях поглощающего и излучающего состояний. В разных комплексах и в разные моменты времени, когда происходят быстрые переходы электронов, такие смещения различны, что и приводит к появлению совокупности разнонаправленных линейных осцилляторов, за промежуток времени, в течение которого производятся измерения. В силу симметрии распределения вероятности смещения атомов относительно точек q_{0n} и $\beta = 0, 120, 240^\circ$ среднее направление всех линейных осцилляторов и в этом случае соответствует оптическим переходам в точках минимума адиабатического потенциала.

Величина θ_n связана с экспериментально определенной величиной φ_n соотношением $\theta_n = \varphi_n + \arctg \frac{1}{\sqrt{2}}$ и для рассматриваемого комплекса (см. разд. 2.3) приблизительно равна 27 и 64° в поглощающем и излучающем состоянии соответственно. Таким образом, для согласования весьма упрощенной рассматриваемой модели с данными для комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ необходимо, чтобы в поглощающем состоянии

$$\sqrt{1 - a_1}d_x / \sqrt{1 + a_1}d_z \approx 0.5,$$

а в излучающем состоянии

$$\sqrt{1 - a_2}d_x / \sqrt{1 + a_2}d_z \approx 2.$$

В пределе сильного ЭЯТ для излучающего состояния $a_2 \rightarrow 0$ и минимальное значение отношения $d_x/d_z \approx 2$. Поскольку в рассмотренной модели это соотношение сохраняется и при поглощении, это означает, что в поглощающем состоянии $a_1 \approx 0.9$. Если в излучающем состоянии a_2 отличается от 0, $d_x/d_z > 2$ и в поглощающем состоянии a_1 возрастает, но остается < 1 , т.е. искажение комплекса вследствие ЭЯТ сохраняется.

Следующее из рассматриваемой модели уменьшение ЭЯТ в поглощающем состоянии может объяснить низкотемпературную переориентацию эквивалентных конфигураций комплекса в поглощающем состоянии и отсутствие такой переориентации в излучающем состоянии вплоть до температур ~ 200 К. Действительно, при не слишком высоких температурах в термическом равновесии искажение комплекса в излучающем

и поглощающем состояниях соответствует одному из эквивалентных минимумов адиабатического потенциала, которые согласно выражениям (31), (36) и (37) разделены энергетическим барьером ΔW_n

$$\Delta W_n = \frac{F_1 F_2}{K} n^2 \frac{[1 - (a_n)^2]^{3/2}}{1 + a_n/2}. \quad (40)$$

Как видно из выражения (40), высота барьера в излучающем состоянии, согласно выражениям (31), (36) и (37), существенно превышает таковую в поглощающем состоянии. Следует также отметить, что барьер между эквивалентными конфигурациями при изменении числа электронов на уровне может дополнительно увеличиваться за счет существования квадратичных членов янтеллеровского взаимодействия [49].

Характерной особенностью поведения поляризации излучения рассматриваемых комплексов в случае давления вдоль оси [001] является слабое различие интегрального поляризационного отношения при температурах 2 и 77 К, т.е. слабое влияние степени выстраивания дисторсий на поляризацию излучения (рис. 5). Как и при других направлениях давления, выстраивание искажений происходит вследствие переориентации в поглощающем состоянии. В этом состоянии существуют 2 группы конфигураций с различающимися углами между осью давления и направлениями осей оптических диполей и поэтому заметное выстраивание при 2 К должно иметь место даже при небольших давлениях, как и наблюдается для направлений давления вдоль оси [111] или [110]. Однако в любой из существующих групп конфигураций ось излучающего диполя близка к направлению оси типа [111] и благодаря равновероятному распределению Те в комплексе по всем возможным положениям в любой из групп равновероятны и все направления излучающих диполей. При точном совпадении оси излучающего диполя с одной из осей [111] поляризация излучения в случае давления вдоль оси [001] отсутствовала бы даже при полном выстраивании искажений. Поскольку такого совпадения нет и существует небольшое различие в отклонении оси излучающего диполя от оси типа [111] для разных конфигураций, небольшое увеличение поляризации фотолюминесценции при гелиевых температурах (т.е. при увеличении степени выстраивания) возникает.

Таким образом, рассмотренная модель качественно на микроскопическом уровне хорошо описывает основные оптические свойства комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ и их связь друг с другом.

Ранее в работе [50] в качестве исходной модели комплекса предполагался не тригональный центр, а вакансия, окруженная 4 атомами As. Взаимодействие электронов в таком тетраэдрическом комплексе с F -колебаниями дает 4 эквивалентных минимума адиабатического потенциала, соответствующих тригональному искажению дефекта. Влияние донора предполагалось более слабым и изменяло эквивалентность этих минимумов так, что минимальную энергию имели те 3 конфигурации комплекса, в которых исходная ось искажения не

совпадала с осью вакансии — донор. Однако детальное рассмотрение, аналогичное приведенному выше, показало, что в этом случае получить соответствующее указанному в разд. 2.3 изменению направлений поглощающего и излучающего диполей комплекса не удается.

3. Комплексы $V_{Ga}S_{As}$

Как уже отмечалось во Введении, полоса фотолюминесценции GaAs, характерная для излучения комплексов вакансии галлия — донор, наблюдалась и в материале, легированном другими элементами VI группы, а именно Se и S [14,15]. Однако изучению свойств этих дефектов посвящено меньшее число работ. Для комплексов $V_{Ga}Se_{As}$ опубликованы только спектры излучения при температуре 74 К и возбуждении светом из области собственного поглощения GaAs [14,15]. Более подробно пьезоспектроскопическими методами исследован комплекс $V_{Ga}S_{As}$ [50–52]. Далее мы рассмотрим результаты этих работ.

3.1. Пьезоспектроскопические исследования 1.2 эВ полосы излучения в n -GaAs:S

Ранние исследования полосы излучения комплексов $V_{Ga}S_{As}$ в n -GaAs:S при температурах 2 и 77 К [50,51] обнаружили, что поведение поляризации испускаемого света при одноосных давлениях вдоль направлений [111] и [001] заметно отличается от поведения фотолюминесценции комплексов $V_{Ga}Te_{As}$. Оказалось, что, хотя симметрия комплексов ниже тригональной, какого-либо выстраивания дополнительных дисторсий комплексов в условиях одноосной деформации при низких температурах не происходит. Более детальное изучение было проведено в работе [52] и подтвердило эти выводы. На рис. 18, a, b представлены спектры излучения комплексов $V_{Ga}S_{As}$ в отсутствии деформации и при одноосных давлениях вдоль направлений [001] и [111], а также спектральное распределение индуцированной давлением линейной поляризации r излучаемого света [52]. Возбуждение фотолюминесценции вызывалось генерацией электронно-дырочных пар светом из собственной полосы поглощения GaAs. (Геометрия измерений соответствует рис. 1, b , температура 2 К). Видно, что одноосное давление обоих направлений несколько уширяет и заметно сдвигает полосу излучения, а также приводит к сильно различающейся поляризации света в различных частях ее спектра. При этом, как показали измерения, интегральное поляризационное отношение для всей полосы r^* равно 1. Подобное изменение характеристик излучения характерно для расщепления полосы излучения на компоненты, соответствующие различным ориентациям конфигураций комплекса относительно оси внешней деформации, и свидетельствует о том, что все конфигурации возбуждаются равновероятно, и их симметрия не выше моноклинной с плоскостью симметрии

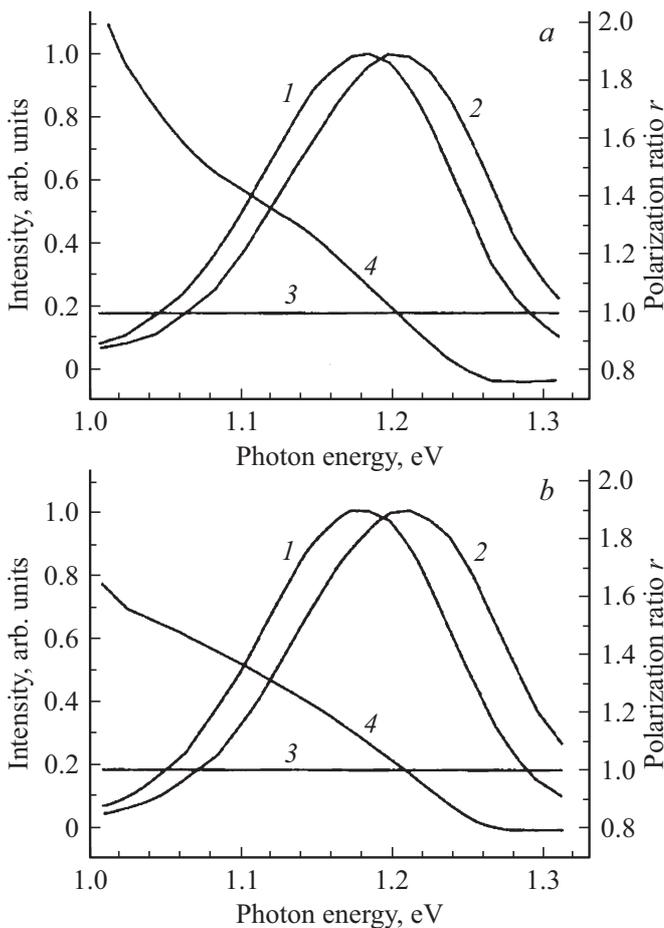


Рис. 18. Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции (1, 2) и ее поляризационного отношения r (3, 4) комплексов $V_{Ga}S_{As}$ при $P = 0$ (1, 3) и $P = 8$ кбар (2, 4) [52]. a — $P \parallel [001]$, b — $P \parallel [111]$.

типа $\{011\}$ [31]. Так как дисперсия поляризационного отношения при давлениях вдоль осей $[111]$ и $[001]$ различается не сильно, можно предположить, что ось излучающего диполя примерно одинаково отклонена от направлений $\langle 001 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, лежащих с ней в одной плоскости.

Зависимости индуцированной давлением интегральной поляризации полосы излучения от температуры представлены на рис. 19. В пределах точности измерений интегральное поляризационное отношение r_{001}^* и r_{111}^* остается равным 1 до температуры ~ 50 К, а затем во всем измеренном диапазоне температур (до 150 К) возрастает при обоих направлениях внешней деформации. (При более высоких температурах интенсивность полосы излучения становится слишком низкой и измерения интегральной поляризации не проводились). Этот рост вызывается не выстраиванием дополнительных дисторсий комплексов, а является следствием термического выброса дырок с центров той ориентации, энергетический уровень которой в излучающем состоянии при одноосном давлении становится наиболее близким к вер-

шине валентной зоны (энергия активации термической эмиссии дырок с комплексов в этой конфигурации становится наименьшей). Это явление наблюдалось и для комплексов $V_{Ga}Te_{As}$ и рассмотрено в разд. 2.6. Однако для $V_{Ga}Te_{As}$ такой рост происходит только при $P \parallel [111]$ (рис. 19). Существование сильного увеличения интегральной поляризации при возрастании температуры для $V_{Ga}S_{As}$ как при $P \parallel [111]$, так и при $P \parallel [001]$ объясняется значительным расщеплением компонент излучения в обоих случаях, что подтверждает данные рис. 18. Как следует из этого рисунка, именно низкоэнергетический компонент излучения, который возникает из-за переходов электронов на энергетические уровни, наиболее близкие к зоне проводимости, имеет поляризационное отношение больше 1.

3.2. Строение центра и параметры излучающего диполя

Наивысшая из возможных моноклинная симметрия исходно тригонального комплекса $V_{Ga}S_{As}$ подобна симметрии комплекса $V_{Ga}Te_{As}$, т.е. для каждого из возможных положений исходной тригональной оси $V_{Ga}-S_{As}$ в комплексе должны существовать 3 эквивалентные конфигурации с плоскостью симметрии типа $\{011\}$, содержащей эту ось. Если предположить, что именно такая симметрия реализуется и выстраивание дисторсий отсутствует, то при одноосных давлениях вдоль направлений $[111]$ или $[001]$ полоса излучения в совокупности таких дефектов должна расщепляться соответственно на 3 и 2 компоненты [38].

Выделение этих компонент в полосе излучения комплекса $V_{Ga}S_{As}$ при равновероятном возбуждении всех конфигураций за счет генерации электронно-дырочных пар в более простом случае $P \parallel [001]$ было осуществлено в работе [52]. В классическом дипольном приближении, полагая, как и в случае комплекса $V_{Ga}Te_{As}$, что ось излучающего диполя находится в плоскости симметрии дефекта (рис. 10), а направление наблюдения излучения перпендикулярно оси давления $[001]$, можно получить следующие соотношения между интенсивностями расщепившихся компонент полосы излучения в различных поляризациях:

$$I_1(\parallel) = I_1(\perp) \left[\mu_2 + 2b_2^2 \left(1 - \frac{3}{2} \mu_2 \right) \right] / \left[\mu_2 + a_2^2 \left(1 - \frac{3}{2} \mu_2 \right) \right], \quad (41)$$

$$I_2(\parallel) = 2I_1(\perp), \quad (42)$$

$$I_2(\perp) = I_1(\parallel) + I_1(\perp). \quad (43)$$

Здесь $I_1(\parallel)$, $I_1(\perp)$, $I_2(\parallel)$, $I_2(\perp)$ — соответственно полные интенсивности первого и второго компонента фотолюминесценции в случаях, когда электрический вектор световой волны параллелен или перпендикулярен оси давления; μ_2 , a_2 и b_2 — параметры излучающего диполя

комплекса $V_{Ga}S_{As}$, аналогичные параметрам, введенным в разд. 2.3 для комплекса $V_{Ga}Te_{As}$.

Поскольку при низких температурах интегральная поляризация исследуемой полосы не возникает вплоть до давлений 8 кбар (рис. 19, *a*), можно полагать, что влияние такого давления сводится только к различному изменению энергетических уровней различно ориентированных дефектов и не меняет их электронных волно-

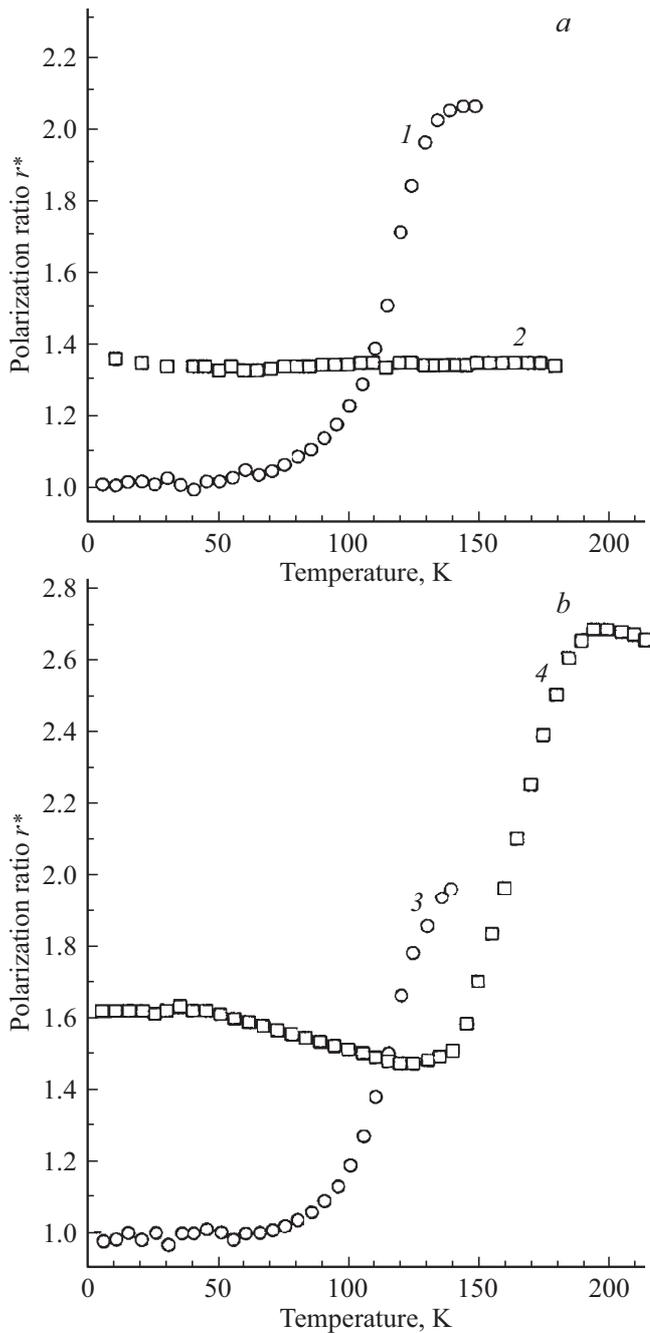


Рис. 19. Зависимость интегрального поляризационного отношения фотолюминесценции r^* комплексов $V_{Ga}S_{As}$ и $V_{Ga}Te_{As}$ при одноосном давлении от температуры [52]. *a* — $P \parallel [001]$, *b* — $P \parallel [111]$. 1, 3 — $V_{Ga}S_{As}$, 2, 4 — $V_{Ga}Te_{As}$, 1–3 — $P = 8$ кбар, 4 — $P = 10$ кбар.

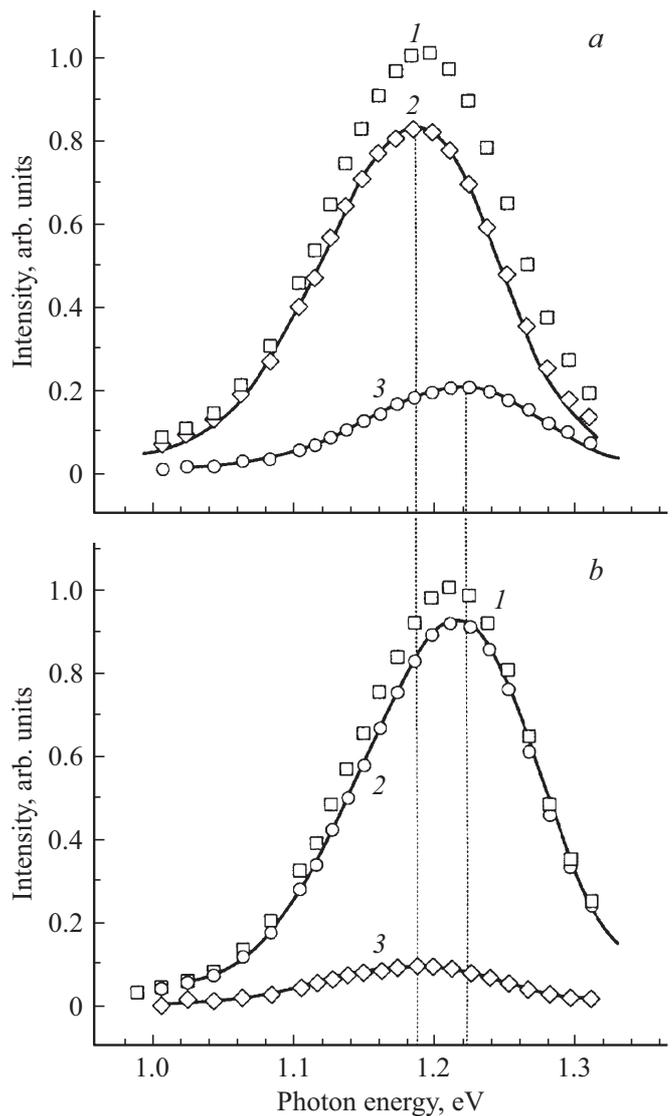


Рис. 20. Спектры фотолюминесценции комплексов $V_{Ga}S_{As}$ и их компоненты при различных поляризациях регистрируемого излучения и давлении 8 кбар вдоль направления $[001]$. $T = 2$ К [52]. *a* — $\epsilon_r \parallel P$, *b* — $\epsilon_r \perp P$. 1 — экспериментальный спектр при давлении, кривые 2, 3 — компоненты, форма которых совпадает с формой спектра при $P = 0$, точки 2, 3 — интенсивности излучения, которые в сумме дают экспериментальный спектр и наилучшим образом совпадают с кривыми 2, 3.

вых функций. В этом случае спектральная форма каждой из расщепившихся компонент повторяет форму спектра в отсутствие деформации, и полные интенсивности этих компонент в выражениях (41)–(43) можно заменить интенсивностями в максимуме каждой компоненты.

Как было установлено в [52], разложение полосы фотолюминесценции при $P \parallel [001]$ на две компоненты с учетом приведенных выше условий и соотношений (42) и (43) возможно, и его результаты представлены на рис. 20. При этом положе-

ние максимумов в спектрах компонент соответствует $\hbar\omega_1 \approx 1.188$ эВ, $\hbar\omega_2 \approx 1220$ эВ (расщепление компонент (32 ± 4) мэВ), а относительная величина интенсивности излучения в максимумах компонент составляет $I_{1\max}(\parallel) = 0.82-0.81$, $I_{1\max}(\perp) = 0.09-0.10$, $I_{2\max}(\parallel) = 0.18-0.20$, $I_{2\max}(\perp) = 0.92-0.91$.

Разложение на две компоненты спектров при $P \parallel [111]$ оказалось невозможным, что и следовало ожидать для излучения моноклинных центров с плоскостью симметрии $\{011\}$, в принципе расщепляющихся в этом случае на 3 компоненты.

Выделение компонент спектров люминесценции при $P \parallel [001]$ и определение их поляризации позволяет оценить возможные параметры излучающего диполя комплекса. Действительно, из соотношения (41) следует, что

$$a_2^2 = \cos^2 \varphi_2 = [2 - \mu_2(\gamma + 2)] / \left[\left(1 - \frac{3}{2}\mu_2\right)(\gamma + 2) \right], \quad (44)$$

где $\gamma = I_{1\max}(\parallel)/I_{1\max}(\perp)$.

Поскольку $\gamma = 8-9$, а значения параметров диполя ограничиваются по определению: $0 \leq \mu_2 \leq 1$ и $0 \leq \cos^2 \varphi_2 \leq 1$, соотношение (44), как показывают численные расчеты, удовлетворяется только при $0 \leq \mu_2 \leq 0.2$. При этом, если $\mu_2 = 0.2$, $\varphi_2 \pm 90^\circ$, т.е. ось оптического диполя в любой конфигурации комплекса, параллельная оси $\langle 001 \rangle$, лежащей в плоскости симметрии конфигурации (рис. 10). Уменьшение μ_2 приводит к монотонному уменьшению $|\varphi_2|$ до величины $\sim 63^\circ$ при $\mu_2 = 0$.

Для сужения интервалов возможных значений этих параметров излучающего диполя можно использовать экспериментальные данные по возрастанию поляризации вследствие термической эмиссии дырок $P \parallel [111]$ (рис. 19, б). Прежде всего заметим, что при $\varphi_2 = \pm 90^\circ$, согласно применимым к данному случаю выражениям (12)–(17), излучение каждой из трех группы центров не поляризовано. В этом случае наблюдаемое возрастание поляризации с ростом температуры не может возникнуть как из-за выстраивания дисторсий, так и вследствие изменения относительных вероятностей существования излучающего состояния в каждой группе комплексов из-за термической эмиссии дырок. Следовательно, $|\varphi_2| < 90^\circ$ и $\mu_2 < 0.2$. Численный анализ выражений (12)–(17) при выполнении соотношения (44) показывает, что в случае $\varphi_2 > 0$ поляризационным отношением r больше 1 обладает только вторая группа комплексов, а первая и третья группы имеют $r < 1$. Если $\varphi_2 < 0$, то $r > 1$ только для первой группы, тогда как для второй и третьей групп $r < 1$.

Как видно из рис. 19, б, возрастание интегрального поляризационного отношения для всей полосы излучения с температурой при давлении 8 кбар происходит по крайней мере до величин ~ 2.1 и, возможно, даже больше. Из этого с учетом сказанного выше следует,

что группа, дающая доминирующий вклад в интегральную поляризацию всей полосы излучения при $P \parallel [111]$, должна иметь $r > 2.1$. Расчеты с использованием выражений (12)–(15) и (44) показывают, что это условие в обоих случаях достигается, если $0 \leq \mu_2 \leq 0.15$ и, следовательно, $63 \leq \varphi_2 \leq 75^\circ$ либо $-63 \geq \varphi_2 \geq -75^\circ$.

Таким образом, пьезоспектроскопическое поведение полосы фотолюминесценции $V_{\text{Ga}}\text{SAs}$ согласуется с моделью моноклинного дефекта с плоскостью симметрии типа $\{011\}$. Ось излучающего оптического диполя этого комплекса лежит в плоскости его симметрии и сильно отклонена от направлений типа $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$, лежащих в этой же плоскости.

4. Заключение

Представленные результаты исследований комплексов, образованных в *n*-GaAs вакансией галлия и атомом элемента VI группы Периодической системы Те или S, замещающими атом As в соседнем с вакансией узле решетки, показывают, что их симметрия ниже тригональной и их оптические свойства объясняются в модели моноклинного дефекта, имеющего плоскость симметрии типа $\{011\}$, в которой лежит исходная тригональная ось. Причиной такого понижения симметрии является взаимодействие локализованных на центре электронов с неполно-симметричными колебаниями (эффект Яна-Теллера).

В случае $V_{\text{Ga}}\text{TeAs}$ направления осей оптического диполя в поглощающем и излучающем состоянии сильно различаются. При этом ось излучающего диполя близка к оси типа $\langle 111 \rangle$, не совпадающей с исходной осью $V_{\text{Ga}}-\text{TeAs}$. При низких температурах возможна относительно быстрая спонтанная переориентация изолированного комплекса, т.е. переход его в другую эквивалентную конфигурацию за счет поворота плоскости симметрии вокруг исходной оси. Это приводит к выстраиванию комплексов при одноосной деформации. Существование вблизи части комплексов дополнительных дефектов может приводить к стабилизации определенной конфигурации комплекса. Особенностью выстраивания таких комплексов является возможность преодоления стабилизирующего влияния дополнительного дефекта при достаточно высоких одноосных деформациях. Последнее при низких температурах вызывает постепенное возрастание поляризации фотолюминесценции комплексов при увеличении одноосной деформации, следующее за ступенчатым ростом при небольших деформациях, связанным с выстраиванием изолированных центров. Количество и расположение этих дополнительных дефектов в разных образцах может различаться, что вызывает различие в зависимости поляризации излучения от величины одноосного давления. При этом, как показали исследования фотолюминесценции образцов с разной концентрацией Те при резонансном поляризованном возбуждении, параметры оптических диполей, характеризующие всю

совокупность комплексов в образце, практически не меняются. Переориентация комплекса происходит только в поглощающем состоянии и при переходе в излучающее состояние положение плоскости симметрии сохраняется. Направление осей оптических диполей в поглощающем и излучающем состояниях сильно различается из-за изменения числа электронов, захваченных на центр. Указанные свойства $V_{Ga}Te_{As}$ находят объяснение в модели исходно тригонального комплекса, в которой одноэлектронное состояние, участвующее в оптических переходах, имеет симметрию a_1 . Понижение симметрии в этом состоянии возможно только благодаря псевдоэффекту Яна-Теллера при смешивании с e -состоянием за счет взаимодействия с единственным неполносимметричным колебанием E -типа, существующим в тригональном комплексе, содержащем 4 атома.

Для комплексов $V_{Ga}S_{As}$ исследования фотолюминесценции проведены только при возбуждении ее светом из собственной полосы поглощения GaAs. В отличие от комплекса $V_{Ga}Te_{As}$ дисторсии $V_{Ga}S_{As}$ не переориентируются и не выстраиваются при одноосных давлениях до 10 кбар даже при высоких температурах, а отклонение оси излучающего оптического диполя от направлений типа $\langle 111 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ в плоскости симметрии комплекса примерно одинаково. Возможно, как это предполагалось в работе [52], это связано с предсказываемым расчетами DX-центров [53,54] смещением атома S_{As} в тетраэдрическом окружении атомами Ga не вдоль оси $[111]$, как это происходит в случае Te_{As} , а вдоль оси $[001]$, и образованием димера Ga–Ga, ось которого перпендикулярна плоскости симметрии дефекта. Если подобные изменения реализуются в комплексе $V_{Ga}S_{As}$, положение плоскости симметрии комплекса дополнительно стабилизируется, и переориентация затрудняется. Однако присутствие V_{Ga} в окружении атома S сильно меняет ситуацию, так как в исходном состоянии окружение становится тригональным и появляется оборванная связь. Для обоснования такой возможности требуются детальные расчеты самих комплексов, которые в настоящее время отсутствуют. Другой возможностью является изменение величин констант ян-теллеровского электрон-фононного взаимодействия, в результате которого происходит смешивание всех одноэлектронных вакансионных состояний. Тогда в качестве исходного дефекта необходимо рассматривать V_{Ga} , симметрия окружения которой понижена за счет взаимодействия с неполносимметричными колебаниями тетраэдрического комплекса. В этом случае, если в комплексе $V_{Ga}S_{As}$ доминирующим будет взаимодействие с E -колебаниями, направление оси оптического диполя в излучающем состоянии может оказаться ближе к направлению типа $\langle 001 \rangle$, чем в случае комплекса $V_{Ga}Te_{As}$. Эта возможность тоже требует детализации модели и расчетов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.T.J. Hurlle. J. Appl. Phys., **107**, 121301 (2010).
- [2] Filip Tuomisto, Ilja Makkonen. Rev. Mod. Phys., **85**, 1583 (2013).
- [3] Christoph Freysoldt, Blazej Grabowski, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, Georg Kresse, Anderson Janotti, Chris G. Van de Walle. Rev. Mod. Phys., **86**, 253 (2014).
- [4] Fumiyasu Oba. Proc. AIP, **1763**, 040003 (2016).
- [5] Joseph C.A. Prentice, Bartomeu Monserrat, R.J. Needs. Phys. Rev. B, **95**, 014108 (2017).
- [6] J.S. Prener, F.E. Williams. J. Chem. Phys., **25**, 261 (1956).
- [7] D. Curie, J.S. Prener. In *Physics and Chemistry of II–VI Compounds*, ed. by M. Aven and J.S. Prener (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967) p. 445.
- [8] T. Koda, S. Shionoya. Phys. Rev., **136**, A541 (1964).
- [9] J. Schneider, A. Rauber, B. Dischler, T.L. Estle, W.C. Holton. J. Chem. Phys., **42**, 1839 (1965).
- [10] G.D. Watkins, J.W. Corbett. R.M. Walker. J. Appl. Phys., **30**, 1198 (1959).
- [11] E. Sonder, L.C. Templeton. J. Appl. Phys., **34**, 3295 (1963).
- [12] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev., **134**, A1359 (1964).
- [13] E.L. Elkin, G.D. Watkins. Phys. Rev., **174**, 881 (1968).
- [14] E.W. Williams. Phys. Rev., **168**, 922 (1968).
- [15] E.W. Williams, H.B. Bebb. In *Semiconductors and Semimetals*, ed. by R.K. Willardson and A.C. Beer (Academic Press, N.Y.–London, 1972) v. 8, p. 321.
- [16] M.B. Panish, H.J. Queisser, L. Derick, S. Sumski. Solid State Electron., **9**, 311 (1966).
- [17] H.J. Queisser, C.S. Fuller. J. Appl. Phys., **37**, 4895 (1966).
- [18] J.S. Prener, D.J. Weil. J. Electrochem. Soc., **106**, 409 (1959).
- [19] E.W. Williams, A.M. White. Solid State Commun., **9**, 279 (1971).
- [20] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich, V.I. Vovnenko. Phys. Status Solidi A, **34**, 777 (1976).
- [21] В.И. Вовненко, К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович. ФТП, **10**, 1097 (1976).
- [22] В.И. Вовненко, К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович. ФТП, **10**, 2059 (1976).
- [23] К.Д. Глинчук, А.В. Прохорович, В.Е. Родионов. ФТП, **11**, 35 (1977).
- [24] K.D. Glinchuk, A.V. Prokhorovich. Phys. Status Solidi A, **44**, 777 (1977).
- [25] В.И. Вовненко, К.Д. Глинчук, К. Лукат, А.В. Прохорович. ФТП, **14**, 1003 (1980).
- [26] D.T.J. Hurlle. J. Phys. Chem. Solids, **40**, 627 (1979).
- [27] D.T.J. Hurlle. J. Phys. Chem. Solids, **40**, 639 (1979).
- [28] J.E. Stehr, K.M. Johansen, T.S. Bjørheim, L. Vines, B.G. Svensson, W.M. Chen, I.A. Buyanova. Phys. Rev. Appl., **2**, 021001 (2014).
- [29] Mykhailo Vorobiov, Oleksandr Andrieiev, Denis O. Demchenko, Michael A. Reshchikov. Phys. Rev. B, **104**, 245203 (2021).
- [30] П.П. Феофилов. *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов* (М., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959).
- [31] П.П. Феофилов, А.А. Каплянский. УФН, **76** (2), 201 (1962).
- [32] Е.Е. Букке, И.Н. Григорьев, М.В. Фок. Тр. ФИАН, **79**, 108 (1974).
- [33] И.Я. Буянова, С.С. Остапенко, М.К. Шейнкман. ФТТ, **27** (3), 748 (1985).
- [34] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Е. Седов, В.Р. Сосновский. ФТП, **25** (1), 50 (1991).

- [35] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Е. Седов, В.Р. Сосновский. ФТП, **25** (1), 58 (1991).
- [36] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, М.А. Решиков, В.Е. Седов, В.Р. Сосновский. ФТП, **26** (7), 1269 (1992).
- [37] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **34** (10), 1201 (2000).
- [38] А.А. Карпьянский. J. de Phys., **28** (Suppl. 8–9), 4 (1967).
- [39] А.А. Гуткин, Н.С. Аверкиев. ФТП, **51** (10), 1299 (2017).
- [40] А.А. Гуткин, А.В. Ермакова. ФТП, **37** (8), 908 (2003).
- [41] А.А. Gutkin, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. Zeitschrift für Physikalische Chem., **200**, 217 (1997).
- [42] Н.С. Аверкиев, Т.К. Аширов, А.А. Гуткин, Е.Б. Осипов, В.Е. Седов, А.Ф. Цацульников. ФТП, **25**, 1967 (1991).
- [43] А.А. Гуткин, М.А. Решиков, В.Е. Седов. ФТП, **31**, 1062 (1997).
- [44] А.А. Гуткин, М.А. Решиков. ФТП, **37** (3), 287 (2003).
- [45] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясневич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1997).
- [46] R.N. Bhargava, M.I. Nathan. Phys. Rev., **161**, 695 (1967).
- [47] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин. Тез. докл. XV Росс. конф. по физике полупроводников (Н. Новгород, 3–7 октября, 2022 г.) с. 225.
- [48] I.V. Bersuker. *The Jahn-Teller Effect* (UK, Cambridge, Cambridge University Press, 2006).
- [49] Н.С. Аверкиев, А.А. Гуткин, М.А. Решиков. ФТП, **29**, 1207 (1995).
- [50] А.А. Gutkin, N.S. Averkiev, M.A. Reshchikov, V.E. Sedov. Proc. 18th Int. Conf. on Defects in Semicond. (Sendai, Japan, July 23–28, 1995), ed. by M. Suezawa and H. Katayama-Yoshida [Mater. Sci. Forum, **196–201** (1), 231 (1995)].
- [51] A. Gutkin, M. Reshchikov, V. Sedov, V. Sosnovskij. Proc. Estonian Acad. Sci. Phys. Math., **44** (2/3), 212 (1995).
- [52] А.А. Гуткин, М.А. Решиков. ФТП, **38** (7), 825 (2004).
- [53] D.J. Chadi, C.H. Park. Proc. 18th Int. Conf. on Defects in Semicond. (Sendai, Japan, July 23–28, 1995), ed. by M. Suezawa and H. Katayama-Yoshida [Mater. Sci. Forum, **196–201** (1), 285 (1995)].
- [54] C.H. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. B, **54**, 14246 (1996).

Редактор Г.А. Оганесян

Gallium vacancy — shallow donor complexes in *n*-GaAs doped with elements of group VI Te or S (a review)

A.A. Gutkin, N.S. Averkiev

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of studies of Ga vacancy–shallow donor (Te or S atom substituting As atom in the lattice site closest to the vacancy V_{Ga}) complexes by methods of photoluminescence under resonant polarized excitation and piezospectroscopy are considered. An analysis of the experimental data in the classical dipole approximation shows that the symmetry of the complexes is lower than the trigonal one and their optical properties are explained in the model of a monoclinic defect with a symmetry plane of the $\{011\}$ type, in which the initial trigonal axis and the axis of the optical dipole lie. The reason for the lowering of the symmetry of the initially trigonal center is the distortions arising from the Jahn–Teller effect. A microscopic model is proposed that relates the behavior peculiarities of the optical properties of the $V_{\text{Ga}}\text{Te}_{\text{As}}$ complex under uniaxial deformations and temperature changes with the structure of the electronic levels and the change in the charge state of the complex. The differences in this behavior observed for the $V_{\text{Ga}}\text{S}_{\text{As}}$ complex are analyzed and possible reasons for their appearance are discussed.