

УДК 621.315.592

©1993

МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Н.С.Аверкиев, А.В.Родина

Предложена модель двухчастичных акцепторных центров A_1^+ и A_2^0 и экситонно-примесных комплексов (A_1^0x) в кубических полупроводниках. Исследована мультиплетная структура энергетических уровней и показано, что в таких комплексах частицы находятся в различных орбитальных состояниях, а основным состоянием дырок является пятикратно вырожденный терм, отвечающий полному моменту дырок $J = 2$. Рассмотрено изменение энергетической структуры комплексов в присутствии одноосной деформации.

Одним из основных вопросов спектроскопии примесей является вопрос о существовании в твердых телах центров или дефектов, связывающих несколько носителей одного знака. Такими центрами могут быть однозарядные или двухзарядные доноры (или акцепторы), связывающие два электрона (или дырки). Наличие таких состояний в твердых телах может обуславливать появление новых линий оптических или фоновых переходов [1-5] либо влиять на характер прыжковой проводимости в слаболегированных полупроводниках [6].

В полупроводниках с простой изотропной параболической зоной проводимости вопрос о существовании и устойчивости D_1^- и D_2^0 -центров аналогичен вопросу о существовании и устойчивости рассмотренных в атомной физике систем: отрицательного иона водорода H^- и атома гелия He . Структура волновых функций и энергии связи этих объектов подробно изучены и рассмотрены в [7]. Оказывается, что в таких полупроводниках D_1^- и D_2^0 -центры существуют, их энергии связи составляют 5.5 и 45% соответственно от энергий связи одноэлектронного состояния, причем электроны находятся в разных орбитальных состояниях, а их суммарный спин равен нулю.

В полупроводниках со структурой алмаза или цинковой обманки вершина валентной зоны многократно вырождена, в связи с чем вопрос об аналогичных акцепторных состояниях (A_1^+ и A_2^0 -центрах) является более сложным. Вариационные расчеты энергий связи A_1^+ и A_2^0 -центров для ряда конкретных полупроводников проводились в работах [5,8]. В работе [9] построена модель A_1^+ -центра для предельного значения отношения масс легкой и тяжелой дырок $\beta = m_l/m_h$. Показано, что при $\beta = 0$ существуют два связанных состояния A_1^+ -центра с полными моментами дырок $J = 2$ и $J = 0$, причем основным является вырожденное. Однако вопрос

о существовании связанных состояний A_1^+ - и A_2^0 -центров и мультиплетной структуры их спектров для произвольного значения β до настоящего времени оставался открытым.

В настоящей работе построена модель, описывающая двухчастичные акцепторные связанные состояния в полупроводниках с четырехкратно вырожденной валентной зоной типа Γ_8 при произвольном значении β . На основе предложенной модели получены связанные состояния экситона, локализованного на нейтральном акцепторе. Исследовано влияние деформации на энергетические спектры A_1^+ - и A_2^0 -центров.

1. Энергетическая структура A_1^+ - и A_2^0 -центров

Рассмотрим мелкий "водородоподобный" z -зарядный акцептор, потенциал которого имеет кулоновский вид $-e^2 z / \kappa r$, где e — заряд электрона, κ — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Гамильтониан, описывающий состояния A_1^+ -центра ($z = 1$) и A_2^0 -акцептора ($z = 2$), имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0(r_1) + \hat{H}_0(r_2) + \frac{e^2}{\kappa |r_1 - r_2|}, \quad (1a)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_L(r) - \frac{e^2 z}{\kappa r} \quad (1b)$$

$$\hat{H}_L = \frac{1}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma \right) \hat{P}^2 - 2\gamma(\hat{P}\hat{j})^2 \right], \quad (1b)$$

где r_1, r_2 — координаты двух дырок относительно примесного центра; m_0 — масса свободного электрона. Гамильтониан Латтинжера \hat{H}_L записан в пренебрежении гофрировкой изоэнергетических поверхностей. Соответственно с этим γ_1, γ — постоянные Латтинжера (где $\gamma = (2\gamma_2 + 3\gamma_3)/5$), связанные с эффективными массами легкой и тяжелой дырок соотношениями $m_l = m_0/(\gamma_1 + 2\gamma)$, $m_h = m_0/(\gamma_1 - 2\gamma)$ [10]. Входящие в \hat{H}_L матрицы $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$ имеют размерность 4×4 и являются проекциями спинового момента $j = 3/2$ [10]. Гамильтониан \hat{H}_0 описывает состояние одной дырки на z -зарядном акцепторе: нейтральный однозарядный акцептор A_1^0 при $z = 1$ и отрицательно заряженный двухзарядный акцептор A_2^- при $z = 2$.

Так как гамильтониан \hat{H}_0 имеет сферическую симметрию, все одночастичные дырочные состояния на A_1^0 - или A_2^- -центре характеризуются полным моментом \hat{F} и $(2F + 1)$ -кратно вырождены по проекциям момента M . Основное состояние обладает моментом $F = 3/2$, а соответствующие этому четырехкратно вырожденному состоянию волновые функции таковы [11]:

$$\Psi_M = 2 \sum_{l=0,2} (-1)^{l-3/2+M} R_l(r) \sum_{m+\mu=M} \begin{pmatrix} l & 3/2 & 3/2 \\ m & \mu & -M \end{pmatrix} Y_{l,m}(\Omega) \chi_\mu, \quad (2)$$

где $M = \pm 1/2, \pm 3/2$; $Y_{l,m}$ — нормированные шаровые функции; спиноры χ_μ являются собственными решениями уравнения $\hat{j}_z \chi_\mu = \mu \chi_\mu$ ($\mu = \pm 1/2, \pm 3/2$); $\begin{pmatrix} i & j & k \\ l & m & n \end{pmatrix}$ — $3j$ -символы. Радиальные волновые функции R_0 и R_2

удовлетворяют системе дифференциальных уравнений второго порядка, приведенной в [11].

Будем искать основное состояние гамильтониана (1а) вариационным образом, считая, что основной вклад в энергии связи A_1^+ - и A_2^0 -центров, как и A_1^0 , дают дырки с моментами $F = 3/2$, волновые функции которых имеют вид (2). Полная двухчастичная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановок двух дырок, если считать, что дырки находятся в одинаковых радиальных состояниях, то можно образовать только два типа состояний A_1^+ - и A_2^0 -центров, описываемых антисимметричными волновыми функциями Φ_j : одно с полным моментом дырок $J = 0$, другое — с $J = 2$

$$\Phi_{J,J_z}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (-1)^{J_z} \sqrt{2J+1} \sum_{M_1+M_2=J_z} \begin{pmatrix} 3/2 & 3/2 & J \\ M_1 & M_2 & -J_z \end{pmatrix} \Psi_{M_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{M_2}(\mathbf{r}_2), \quad (3)$$

где J_z — проекция полного момента дырок J . Предположим, что дырки могут находиться в разных радиальных состояниях, описываемых функциями $\Psi_{M_1}^{\nu_1}$ и $\Psi_{M_2}^{\nu_2}$ с разными наборами вариационных параметров ν_1 и ν_2 . В этом случае можно образовать как состояния с полным моментом дырок $J = 0$ и $J = 2$, так и состояния с $J = 1$ и $J = 3$. Соответствующие волновые функции, антисимметричные по отношению к перестановке частиц, имеют вид

$$\Phi_{J,J_z}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left[\Phi_{J,J_z}^{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \Phi_{J,J_z}^{1,2}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \right],$$

$$\Phi_{J,J_z}^{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (-1)^{J_z} \sqrt{2J+1} \sum_{M_1+M_2=J_z} \begin{pmatrix} 3/2 & 3/2 & J \\ M_1 & M_2 & -J_z \end{pmatrix} \Psi_{M_1}^{\nu_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{M_2}^{\nu_2}(\mathbf{r}_2). \quad (4)$$

Рассмотрим теперь возможный вид радиальных волновых функций \tilde{R}_0 и \tilde{R}_2 при произвольном отношении масс легкой и тяжелой дырок $\beta = m_l/m_h$. Для предельного случая $\beta = 0$ вид радиальных волновых функций \tilde{R}_0 и \tilde{R}_2 был найден в работе [9]

$$\tilde{R}_0(\alpha_i r) = C \exp(-x_i),$$

$$\tilde{R}_2(\alpha_i r) = C \left\{ 6 \left(\frac{1}{x_i} \right)^3 - \exp(-x_i) \left[1 + 3 \left(\frac{1}{x_i} \right) + 6 \left(\frac{1}{x_i} \right)^2 + 6 \left(\frac{1}{x_i} \right)^3 \right] \right\}, \quad (5)$$

где $x_i = \alpha_i r / a_B z$, α_i — вариационный параметр, $i = 1, 2$, $a_B = \hbar^2 / m_h e^2$ — эффективный борковский радиус тяжелой дырки, C — нормировочная константа.

Для произвольного значения β радиальные волновые функции будем искать в виде

$$R_0(\nu_i, r) = \tilde{R}_0(\alpha_i r) + (\xi_i \beta)^{3/2} \tilde{R}_0(\alpha_i \sqrt{\xi_i \beta} r),$$

$$R_2(\nu_i, r) = \tilde{R}_2(\alpha_i r) - (\xi_i \beta)^{3/2} \tilde{R}_2(\alpha_i \sqrt{\xi_i \beta} r), \quad (6)$$

где $\nu_i = \{\alpha_i, \xi_i\}$ — набор вариационных параметров, $i = 1, 2$. Выбранные таким образом вариационные функции позволяют описать оба предельных случая $\beta = 0$ и $\beta = 1$ и дают зависимость энергии связи одной дырки на z -зарядном центре E_a от β ($\varepsilon(\beta) = E_a(\beta)/E_B z^2$, где $E_B = m_h e^4 / 2\pi^2 \hbar^2$ — эффективная боровская энергия тяжелой дырки) с погрешностью $\leq 0.4\%$ по сравнению с зависимостью, полученной путем численного решения системы интегральных уравнений [12].

При нахождении зависимости полной энергии двух дырок $E_J = \langle \Phi_J | \hat{H} | \Phi_J \rangle$ от вариационных параметров основная трудность возникает при расчете энергии кулоновского отталкивания двух дырок

$$V_J = \langle \Phi_J | \frac{e^2}{\kappa |r_1 - r_2|} | \Phi_J \rangle.$$

Эта энергия включает в себя обменное взаимодействие дырок и различна для разных значений полного момента J . В работе [9] приведено полученное в результате углового усреднения выражение для

$$V_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \Phi_J | \frac{e^2}{\kappa |r_1 - r_2|} | \Phi_J \rangle_\Omega,$$

справедливое для состояний с $J = 0$ и $J = 2$. В общем случае для волновых функций вида (4) это выражение имеет вид

$$\begin{aligned} V_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & \frac{e^2}{3\kappa} \left\{ \frac{1}{2r_>} \sum_{k \neq l} \left[\langle \Psi_M^{\nu_k}(\mathbf{r}_1) \Psi_M^{\nu_k}(\mathbf{r}_1) \rangle_\Omega \langle \Psi_M^{\nu_l}(\mathbf{r}_2) \Psi_M^{\nu_l}(\mathbf{r}_2) \rangle_\Omega + \right. \\ & \left. + (-1)^J \langle \Psi_M^{\nu_k}(\mathbf{r}_1) \Psi_M^{\nu_l}(\mathbf{r}_1) \rangle_\Omega \langle \Psi_M^{\nu_k}(\mathbf{r}_2) \Psi_M^{\nu_l}(\mathbf{r}_2) \rangle_\Omega \right] + \frac{1}{25} K_J \frac{r_<}{r_>^3} \times \\ & \times \sum_{k \neq l} \left[2R_0(\nu_k, r_1) R_2(\nu_k, r_1) R_0(\nu_l, r_2) R_2(\nu_l, r_2) + (-1)^J R_0(\nu_k, r_1) \times \right. \\ & \left. \times R_2(\nu_l, r_1) \left(R_0(\nu_k, r_2) R_2(\nu_l, r_2) + R_0(\nu_l, r_2) R_2(\nu_k, r_2) \right) \right] \Bigg\}, \quad (7) \end{aligned}$$

где

$$J = 0, 1, 2, 3, \quad k, l = 1, 2, \quad K_0 = 5, \quad K_2 = -3, \quad K_1 = K_3 = 1,$$

$$r_< = \min\{r_1, r_2\}, \quad r_> = \max\{r_1, r_2\},$$

$$\langle \Psi_M^{\nu_i}(\mathbf{r}) \Psi_M^{\nu_j}(\mathbf{r}) \rangle_\Omega = R_0(\nu_i, r) R_0(\nu_j, r) + R_0(\nu_i, r) R_0(\nu_j, r).$$

Из выражения (7) видно, что состояния с полным моментом $J = 1$ и $J = 3$ всегда имеют одинаковую энергию.

Дальнейшее вычисление зависимости $E_J(\nu_1, \nu_2)$ может быть выполнено аналитически, однако окончательное выражение для E_J слишком громоздко и здесь не приводится. В результате минимизации на ЭВМ вариационных выражений для полных энергий двух дырок E_J при $z = 1$ и $z = 2$

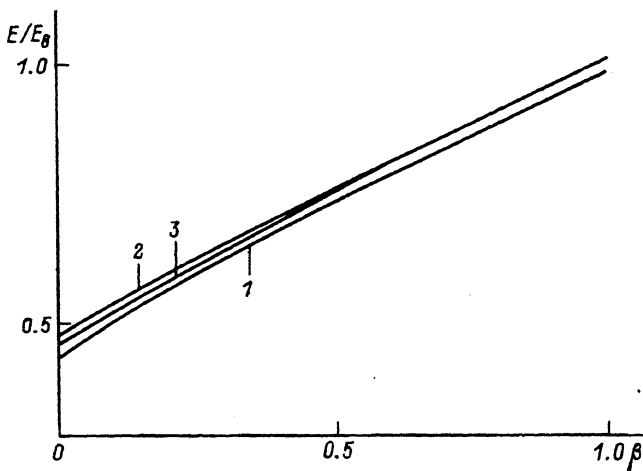


Рис. 1. Зависимости энергии связи нейтрального акцептора и полных энергий A_1^+ -центра от отношения масс легкой и тяжелой дырок $\beta = m_l/m_h$. 1 — нейтральный акцептор, $J = 2$ (2), 0 (3).

были найдены энергетические спектры A_1^+ -центра и A_1^0 -акцептора соответственно. Оказалось, что в рамках данной модели существуют только два типа связанных состояний A_1^+ -центра — состояния с полным моментом $J = 0$ и $J = 2$, причем основным является вырожденное состояние.

На рис. 1 приведены зависимости полных энергий связи A_1^+ -центра E_0 и E_2 (в единицах E_B) от отношения масс легкой и тяжелой дырок β . Здесь же приведена зависимость энергии связи нейтрального A_1^0 -акцептора E_a (в единицах E_B) от β . Найденное в пределе $\beta = 1$ значение $E_2 = E_0 = 1.027E_B$ хуже известного точного значения полной энергии D^- -центра $1.055E_B$ [7]. Однако в пределе $\beta = 0$ обнаружено, что даже однопараметрические пробные функции дают связанные состояния A_1^+ -центра [9], в то время как в случае D^- -центра ($\beta = 1$) не удается образовать связанного состояния из двух электронов с одной орбиты [7]. Этот факт позволяет предположить, что предложенные вариационные функции лучше описывают состояния A_1^+ -центра при малых значениях β .

Зная полные энергии E_J , можно найти энергии связи A_1^+ -центра E_J^i как $E_J^i = E_J - E_a$. В пределе $\beta = 0$ они составляют 5.9% для $J = 0$ и 10.1% для $J = 2$ от энергии связи нейтрального акцептора $E_a(0) = 0.436E_B$ [12].

На рис. 2 приведены зависимости отношений энергии связи E_J^i к энергии нейтрального акцептора E_a от отношения масс β . Монотонность этих зависимостей позволяет сделать вывод о том, что истинные значения $E_0^i(\beta)/E_a(\beta)$ и $E_2^i(\beta)/E_a(\beta)$ должны быть больше или равны точному значению $E_0^i(1)/E_a(1) = E_2^i(1)/E_a(1) = 0.055$. Видно, что предложенные вариационные функции хорошо описывают состояние A_1^+ -центра с $J = 2$ вплоть до актуальных значений $\beta \approx 0.2$.

В результате минимизации вариационных выражений при $z = 2$ обнаружено, что существуют все типы состояний нейтрального двухзарядного акцептора A_2^0 : состояния с полными моментами $J = 0$ и $J = 2$ и совпадающие по энергии состояния с $J = 1$ и $J = 3$, причем основным

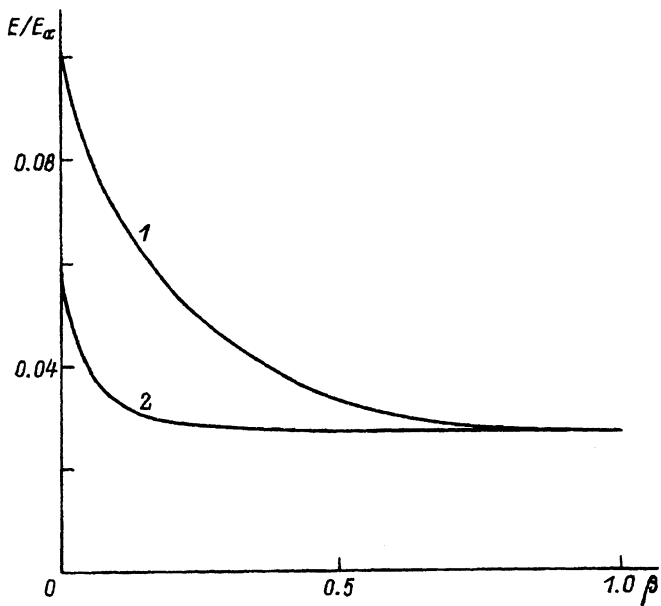


Рис. 2. Зависимости энергий связи A_1^+ -центра в единицах энергии связи нейтрального акцептора от отношения масс легкой и тяжелой дырок β . $J = 2$ (1), 0 (2).

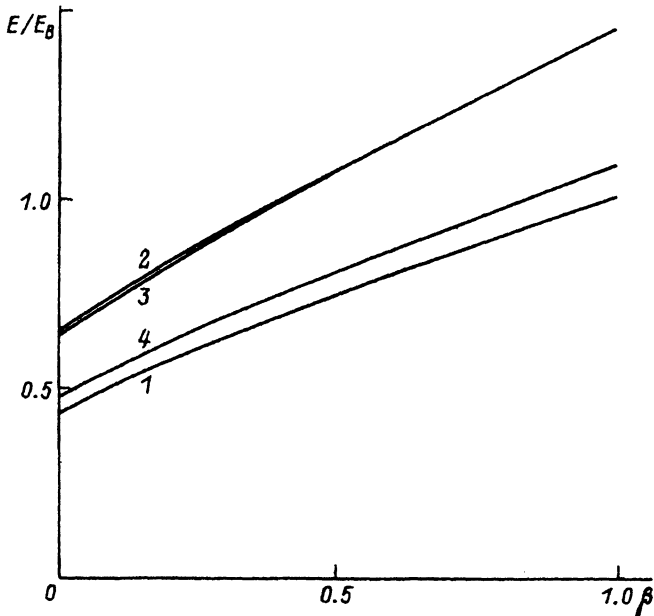


Рис. 3. Зависимости энергии связи одной дырки и полных энергий двух дырок на двухзарядном акцепторе от отношения масс легкой и тяжелой дырок β . 1 — одна дырка, $J = 2$ (2), 0 (3), 1 и 3 (4).

также является терм с $J = 2$. На рис. 3 приведены зависимости полных энергий связи A_2^0 -акцептора E_J (в единицах $4E_B$) от отношения масс β .

Для сравнения полученных результатов с экспериментальными данными необходимо учесть также поправки, связанные с химической природой примеси. Это не может быть сделано в рамках приближения эффективной массы, однако если химический сдвиг в энергии связи одной дырки мал, то его влияние на энергию связи второй дырки можно учесть по теории возмущений [9]. Пусть

$$V_1 = |E_a^{ex} - E_a| \ll E_a^{ex},$$

где E_a^{ex} — экспериментальное значение энергии связи одной дырки на конкретном акцепторе. Тогда действующий на каждую из дырок потенциал можно записать в виде

$$V(r) = V_1 \frac{1}{|\Psi_M(0)|^2} \delta(r), \quad (8)$$

где $\delta(r)$ — трехмерная δ -функция Дирака. Обусловленная этим потенциалом поправка к полной энергии двух дырок V_J пропорциональна величине V_1 , и поправка к энергии связи второй дырки $\Delta E_J^i = V_2 - V_1 = A_J V_1$, где коэффициенты A_J имеют вид

$$A_J = \frac{1}{2\alpha_0^3 \eta_0} \frac{\eta_2/2\alpha_1^3 + \eta_1/2\alpha_2^3 + 2n}{1/4\alpha_1^3\alpha_2^3 + n^2/\eta_1\eta_2} - 1, \\ \eta_i = 1 + (\xi_i\beta)^{3/2}, \quad i = 0, 1, 2, \\ n = \frac{4}{(\alpha_1 + \alpha_2)^3} + \frac{4\xi_1^{3/2}\xi_2^{3/2}\beta^{3/2}}{(\alpha_1\sqrt{\xi_1} + \alpha_2\sqrt{\xi_2})^3}, \quad (9)$$

$\nu_0 = \{\alpha_0, \xi_0\}$ — набор вариационных параметров, описывающий состояние одной дырки.

В пределе $\beta = 0$ значения коэффициентов A_J для A_1^+ -центра были найдены в [9]: $A_0(0) = -0.01$ ($\alpha_0 = 0.6589$, $\alpha_1 = 0.6752$, $\alpha_2 = 0.2553$), $A_2(0) = 0.01$ ($\alpha_1 = 0.6750$, $\alpha_2 = 0.2841$). Для $\beta = 1$ в рамках данной модели находим $A_0(1) = A_2(1) = 0.04$ ($\alpha_0 = 1$, $\alpha_1 = 1.0394$, $\alpha_2 = 0.2831$). Малость поправки к энергии связи второй дырки связана с большим радиусом внешней орбиты A_1^+ -центра. В случае A_2^0 -акцептора влияние химической природы примеси более заметно: $A_0(0) = 0.27$ ($\alpha_0 = 0.6589$, $\alpha_1 = 0.5663$, $\alpha_2 = 0.5650$), $A_2(0) = 0.37$ ($\alpha_1 = 0.6709$, $\alpha_2 = 0.4713$), $A_0(1) = A_2(1) = 0.38$ ($\alpha_0 = 0.1$, $\alpha_1 = 1.0916$, $\alpha_2 = 0.5944$).

Сравним теперь результаты расчетов и экспериментальные данные для энергий связи A_1^+ -центра и A_2^0 -акцептора в Ge ($\gamma_1 = 13.35$, $\gamma_2 = 4.25$, $\gamma_3 = 5.69$, $\kappa = 15.36$ [13]). Вычисления дают значения энергий (мэВ): $E_a = 9.74$, $E_2^i = 0.63$, $E_0^i = 0.31$ для A_1^+ -центра и $E_a = 38.96$, $E_2^i = 18.37$, $E_0^i = 17.29$, $E_{1,3}^i = 3.24$ для A_2^0 -акцептора. Полученные с учетом влияния химической природы примеси значения энергий связи состояний с $J = 2$ и $J = 0$ вместе с экспериментальными данными для энергий связи A_1^+ -центра и A_2^0 -акцептора в Ge приведены в таблице 1.

Отметим, что полученное в экспериментах по фононопроводимости различие в энергиях связи Al^+ и Ga^+ не может быть объяснено различием химической природы этих примесей. Возможно, в данном случае

Таблица 1

Энергии связи (мэВ) A_1^+ - и A_2^0 -центров в Ge: экспериментальные данные и результаты расчетов

	E_a^{ex}	$E_{\text{экс.}}^i$	E_2^i	E_0^i
Al	11.2*	0.85**	0.66	0.32
Ga	11.3*	0.54**	0.66	0.32
Be	65.*	24.8*	28.55	26.75

* Данные из [13].

** Данные, сообщенные группой K.Lassman (Университет г.Штутгарта, Германия).

наблюдались различные состояния A^+ -центра. Как будет показано ниже, между состояниями с $J = 2$ и $J = 0$ возможен переход под воздействием фононов. В случае двухзарядного акцептора видно, что величина химического сдвига к энергии связи одной дырки велика и его учет по теории возмущений приводит к завышению значений энергий связи A_2^0 -центра.

Отметим, что в работах [5,8] для вариационного расчета энергий A_1^+ -центра [8] и A_2^0 -акцептора [5] использовались двухчастичные функции вида (3), предполагающие, что обе дырки находятся в одинаковых состояниях. Выбранные в [5,8] радиальные функции ни при каких значениях параметров не удовлетворяют известному в пределе $\beta = 0$ дифференциальному условию [9,14] и не дают связанного состояния A_1^+ -центра в пределе $\beta = 1$. Полученные впервые в работе [5] результаты для двухзарядного акцептора в Ge $E_a = 36.5$, $E_2 = 52.5$ хуже полученных в настоящей работе значений $E_a = 38.96$, $E_2 = 57.33$ (все энергии — в мэВ).

Экситон, связанный на нейтральном однозарядном акцепторе. Рассмотрим теперь экситонно-примесный комплекс, состоящий из примесного центра, двух дырок и электрона. Гамильтониан, описывающий такой комплекс, имеет вид

$$\hat{H}_{be}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_e) = \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \frac{\hat{P}_e^2}{2m_e} + \frac{e^2}{\kappa r_e} - \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_2|}, \quad (10)$$

где m_e — эффективная масса электрона, \mathbf{r}_e — координата электрона относительно примесного центра, \hat{P}_e — оператор импульса электрона, $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — гамильтониан вида (1а) с $z = 1$.

Способ рассмотрения такого комплекса зависит от величины отношения масс электрона и тяжелой дырки $\sigma = m_e/m_h$. Если эта величина мала, то можно считать, что характерный радиус орбиты электрона много больше характерных размеров A_1^+ -центра и рассматривать экситонно-примесный комплекс как результат присоединения электрона к A_1^+ -центру. Трехчастичную вариационную волновую функцию в этом случае будем искать в виде

$$\Psi_J^{be}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_e) = \Phi_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) Y_{00} R_e(r_e), \quad (11)$$

где радиальная волновая функция электрона R_e есть

$$R_e(r_e) = C_e \exp(-x_e) [1 + \mu_1 x_e \exp(-\mu x_e) + \mu_2 x_e^2 \exp(-2\mu x_e)]. \quad (12)$$

Здесь C_e — нормировочная константа; $x_e = \alpha_e r_e / a_B$; α_e , μ , μ_1 и μ_2 — вариационные параметры. Полиномиальный множитель позволяет учесть влияние конечных размеров A_1^+ -центра на малых расстояниях от центра, не меняя асимптотически правильного экспоненциального поведения волновой функции на больших расстояниях.

В результате вариационных расчетов найдены зависимости полной энергии связи комплекса E_J^{be} в состояниях с полными моментами дырок $J = 0$ и $J = 2$ от отношения масс σ . Найденные полные энергии монотонно растут с ростом σ для всех состояний и всех значений отношения масс легкой и тяжелой дырок β . Однако интерес представляет энергия диссоциации комплекса, равная энергии, необходимой для распада комплекса на экситон и нейтральный акцептор

$$E_J^d = E_J^{be} - E_a - E_{ex}, \quad (13)$$

где энергию связи свободного экситона при равном нулю импульсе центра масс можно найти по формуле [15]

$$E_{ex} = \varepsilon(\beta_{ex}) \frac{\sigma}{1 + \sigma} E_B, \quad \beta_{ex} = \beta \frac{\sigma + 1}{\sigma + \beta}. \quad (14)$$

Оказалось, что полученные в рамках данной модели зависимости полной энергии комплекса E_J^{be} растут с ростом величины σ медленнее, чем суммарная энергия нейтрального акцептора и экситона $E_a + E_{ex}$. В результате, начиная со значений $\sigma \approx 0.2$, энергия диссоциации становится немонотонной и при значениях $\sigma \approx 1$ комплекс становится неустойчивым относительно распада на экситон и нейтральный акцептор.

На рис. 4 представлены зависимости E_2^{be} и суммарной энергии $E_a + E_{ex}$ от σ для некоторых значений величины β . Так как известно, что модели, описывающие комплекс в области больших значений σ , дают положительные значения энергии диссоциации при $\sigma = 1$, $\beta = 1$ [16], то мы можем считать, что предложенная модель хорошо описывает комплекс в области $\sigma \leq 0.2$. Вопрос о поведении энергии диссоциации комплекса при больших значениях σ остается открытым.

Результаты вариационных расчетов позволяют также сделать вывод о влиянии присутствия электрона на распределение дырочной плотности. Оказывается, что, хотя изменение вариационных параметров в дырочной волновой функции комплекса по сравнению с параметрами A_1^+ -центра незначительно, связанное с этим перераспределение дырочной плотности приводит к заметному увеличению влияния химической природы примеси. Так, для GaAs ($\gamma_1 = 6.85$, $\gamma_2 = 2.10$, $\gamma_3 = 2.90$, $\kappa = 12.53$, $m_e = 0.067$ [13]) коэффициент A_2 изменяется от 0.02 для параметров A_1^+ -центра до 0.06 для параметров (A_1^0, x) -комплекса. Таким образом химическая природа примеси ярче проявляется в состояниях экситонно-примесного комплекса, чем в случае A_1^+ -центра.

В реальных экспериментальных спектрах наблюдаются три линии, относящиеся к экситонно-примесному комплексу [17]. Их обычно рассматривают как состояния с моментами $5/2$, $3/2$ и $1/2$, образовавшиеся из состояний A_1^+ -центра с моментами $J = 2$ и $J = 0$ в результате обменного взаимодействия спина электрона $S = 1/2$ со спиновыми моментами дырок

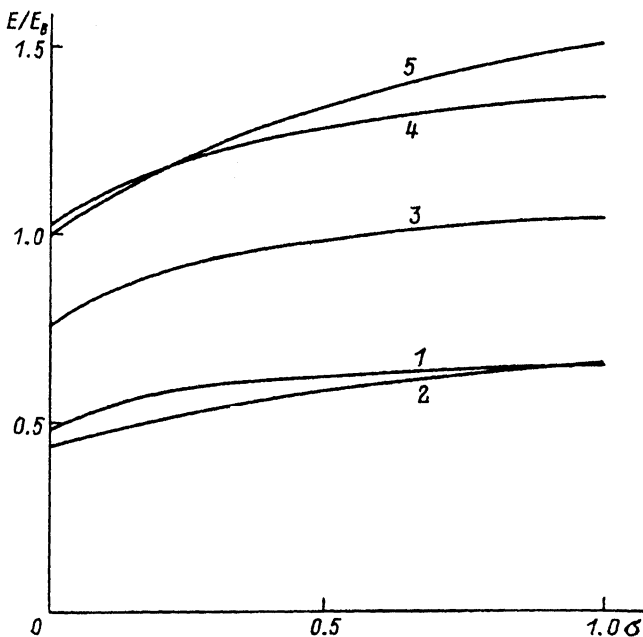


Рис. 4. Зависимости полной энергии основного состояния экситонно-примесного комплекса и суммарной энергии связи экситона и нейтрального акцептора от отношения масс электрона и тяжелой дырки σ .

1 — $\beta = 0$, $E_2(\sigma)$; 2 — $\beta = 0$, $E_a + E_{ex}(\sigma)$; 3 — $\beta = 0.5$; 4 — $\beta = 1$, $E_2(\sigma)$; 5 — $\beta = 0$, $E_a + E_{ex}(\sigma)$.

$j_1 = j_2 = 3/2$. Это взаимодействие можно описать с помощью феноменологического оператора вида

$$\hat{H}_{обм} = \Delta \left[\left(\hat{j}_1 \hat{S} \right) \left(\hat{j}_2 \hat{S} \right) \right], \quad (15)$$

где \hat{S} — оператор спина электрона, действующий на электронные спиновые функции $\chi_{1/2}^e$ и $\chi_{-1/2}^e$; Δ — константа обменного взаимодействия. При усреднении гамильтониана (15) на волновых функциях вида $\Psi_{be} \chi_{\mu}^e$ ($\mu = \pm 1/2$) появляются только матричные элементы вида $\langle \Psi_M \chi_{\mu}^e | (\hat{j} \hat{S}) | \Psi_M \chi_{\mu}^e \rangle$ ($M = \pm 1/2, \pm 3/2$), пропорциональные матричным элементам $\langle \Psi_M \chi_{\mu}^e | (\hat{F} \hat{S}) | \Psi_M \chi_{\mu}^e \rangle$ с одним и тем же коэффициентом пропорциональности, зависящим только от параметров полупроводника. В результате вместо (15) можно написать более удобный оператор

$$\hat{H}_{обм} = \frac{2}{5} \delta (\hat{j} \hat{S}), \quad (16)$$

где δ — экспериментально наблюдаемое расщепление между состояниями 5/2 и 3/2. С помощью этого оператора можно определить значения энергий E_2^d и E_0^d по экспериментально наблюдаемым энергиям диссоциации экситонно-примесного комплекса.

В таблице 2 приведены полученные таким образом энергии E_2^d и E_0^d для экситона, связанного на нейтральных примесях С и Zn в GaAs [17],

Таблица 2

Энергии диссоциации (мэВ)
экситонно-примесных комплексов
в GaAs: экспериментальные
данные и результаты расчетов

	E_2^d	E_0^d	E_2^d	E_0^d
	эксп.		теор.	
C			1.79*	0.92*
$E_a^{ex} = 27$	2.53	2.14	1.83**	0.95**
Zn			2.03*	0.93*
$E_a^{ex} = 31$	2.65	2.22	2.09**	1.03**

* — Результаты расчетов для зонных параметров $\gamma_1 = 6.85$, $\gamma_2 = 2.10$, $\gamma_3 = 2.90$, $\kappa = 12.53$ [13] ($E_a = 27.3$, $E_{ex} = 4.17$).

** — Результаты расчетов для зонных параметров $\gamma_1 = 7.65$, $\gamma_2 = 2.41$, $\gamma_3 = 3.28$, $\kappa = 12.56$ [18] ($E_a = 25.6$, $E_{ex} = 4.10$).

и результаты теоретических расчетов для двух наборов зонных параметров.

Отметим, что в данном случае, как и для A_1^+ - и A_2^0 -центров, основное состояние дырок в экситонно-примесном комплексе имеет момент $J = 2$. Известно, что в Si наблюдался обратный порядок энергетических уровней подобного комплекса [19,20]. Наши расчеты относятся к случаю большой величины спин-орбитального расщепления валентной зоны полупроводника, который, вообще говоря, не применим для описания акцепторных состояний в Si. Кроме того, иной порядок уровней может быть обусловлен некулоновским вкладом в обменное взаимодействие дырок.

Влияние деформации на спектры A_1^+ - и A_2^0 -центров. Проведенные расчеты показывают, что энергии связи рассмотренных A_1^+ - и A_2^0 -центров малы. Это затрудняет их непосредственное наблюдение в оптических экспериментах. В таких случаях мощным инструментом оптических исследований становится исследование поведения спектров под воздействием внешних полей, например магнитного поля или поля деформации.

В настоящей работе теоретически исследованы влияние поля одноосной деформации на энергетические спектры A_1^+ - и A_2^0 -центров и его проявление в оптических переходах. В рамках рассматриваемой сферически-симметричной модели можно направить ось квантования z вдоль оси приложенной деформации и записать связанное с деформацией возмущение как

$$H_\varepsilon = D (j_z^2 - 5/4), \quad (17)$$

где $D = b\varepsilon'_{zz}$, если деформация направлена по оси [001], и $D = d/\sqrt{3}\varepsilon'_{111}$, если деформация направлена по оси [111]; $\varepsilon'_{zz} = (\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})$ — относительная деформация по оси z ; $\varepsilon'_{111} = \varepsilon_{111} - \varepsilon_{110}$; b и d — константы деформационного потенциала данного полупроводника; знак $D > 0$ соответствует сжатию образца, а $D < 0$ растяжению [21]. Возмущение (17) расщепляет

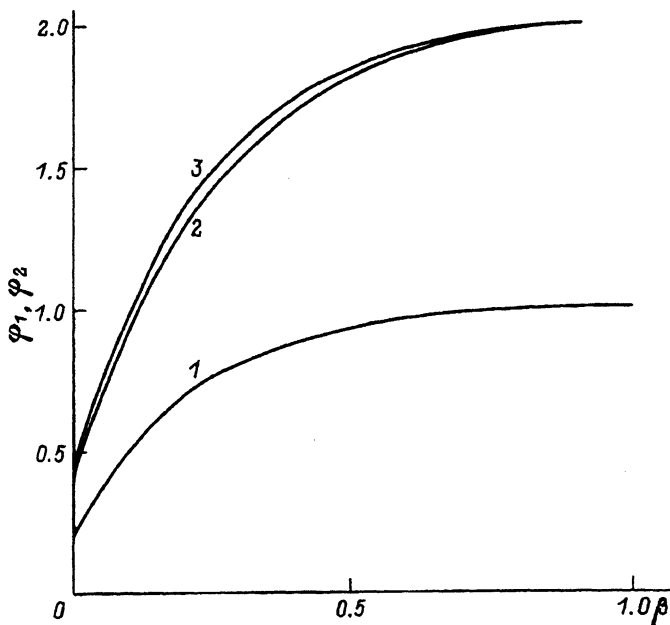


Рис. 5. Зависимости эффективных констант деформации φ_1 и φ_2 от отношения масс легкой и тяжелой дырок β .

1 — φ_1 , $z = 1$; 2 — φ_2 , $z = 1$; 3 — φ_2 , $z = 2$.

четырекратно вырожденную вершину валентной зоны на две подзоны легких и тяжелых дырок с энергией между ними $2|D|$ [21], причем основным состоянием в случае сжатия является состояние легких дырок с проекцией момента на ось деформации $\pm 1/2$, а в случае растяжения — состояние тяжелых дырок с проекцией $\pm 3/2$. Четырекратно вырожденные состояния нейтрального акцептора A_1^0 - и A_2^- -центра в присутствии возмущения (17) также расщепляются на состояния с проекцией $\pm 1/2$ (являющиеся основным в случае сжатия) и $\pm 3/2$ с расстоянием между ними $2|D|\varphi_1(\beta)$, где φ_1 имеет вид

$$\varphi_1 = \frac{1}{5} \left[1 + \frac{64(\xi_0\beta)^{3/2}}{(1 + \sqrt{\xi_0\beta})^2 (1 + (\xi_0\beta)^{3/2})} \right] \quad (18)$$

и принимает предельные значения $\varphi_1(0) = 0.2$, $\varphi_1(1) = 1$.

Зависимость величины эффективной константы деформации φ_1 от отношения масс легкой и тяжелой дырок β представлена на рис. 5. Отметим, что, хотя энергии связи нейтрального акцептора A_1^0 - и A_2^- -центра в одном и том же полупроводнике отличаются в 4 раза, значения константы φ_1 и, следовательно, величина энергетического расщепления уровней в присутствии деформации совпадают.

В случае двухчастичного состояния A_1^+ - или A_2^0 -центра возмущение (17) действует на обе дырки. Так как величина энергетического расщепления $2|D|$ может быть больше или сравнима с величиной обменного расщепления $\Delta_{об} = |E_2 - E_0|$, необходимо рассматривать в рамках теории возмущений оба состояния $J = 2$ и $J = 0$. Состояния A_2^0 -центра

Энергии оптических переходов в присутствии одноосной деформации

Номер перехода	Начальное состояние	Энергия перехода
1	I_0	$E_2^i - \Delta_{06}/2 - D(1 + \varphi_1) + \sqrt{(\Delta_{06}/2)^2 + D^2\varphi_2^2(\beta)}$
2		$E_2^i - \Delta_{06}/2 - D(1 - \varphi_1) + \sqrt{(\Delta_{06}/2)^2 + D^2\varphi_2^2(\beta)}$
3		$E_2^i - \Delta_{06}/2 + D(1 - \varphi_1) + \sqrt{(\Delta_{06}/2)^2 + D^2\varphi_2^2(\beta)}$
4	I_1	$E_2^i + D(1 - \varphi_1)$
5		$E_2^i - D(1 - \varphi_1)$
6		$E_2^i - D(1 + \varphi_1)$
7		$E_2^i + D(1 + \varphi_1)$
8	I_2	$E_0^i + \Delta_{06}/2 - D(1 + \varphi_1) - \sqrt{(\Delta_{06}/2)^2 + D^2\varphi_2^2(\beta)}$
9		$E_0^i + \Delta_{06}/2 - D(1 - \varphi_1) - \sqrt{(\Delta_{06}/2)^2 + D^2\varphi_2^2(\beta)}$
10		$E_0^i + \Delta_{06}/2 + D(1 - \varphi_1) - \sqrt{(\Delta_{06}/2)^2 + D^2\varphi_2^2(\beta)}$

с моментами $J = 1$ и $J = 3$ можно не учитывать. Отличными от нуля оказались только недиагональные матричные элементы деформации, построенные на функциях Φ_{00} и Φ_{20} . Таким образом, основное состояние I_0 в присутствии деформации имеет проекцию момента на ось деформации 0 и энергию $E_2 - \Delta_{06}/2 + \sqrt{(\Delta_{06}/2)^2 + D^2\varphi_2^2(\beta)}$, где φ_2 — эффективная константа деформации, величина которой отличается для состояний A_1^+ — или A_2^0 — центров. Зависимости величин φ_2 от отношения масс β показаны на рис. 5. Первым возбужденным термом I_1 являются не испытывающие влияния деформации состояния с проекциями $\pm 1, \pm 2$ и энергией E_2 , второе возбужденное состояние I_2 имеет проекцию 0 и энергию $E_0 + \Delta_{06}/2 - \sqrt{(\Delta_{06}/2)^2 + D^2\varphi_2^2(\beta)}$.

Отметим, что отличие от нуля матричного элемента деформации на функциях Φ_{00} и Φ_{20} означает, что между состояниями A_1^+ — и A_2^0 — центров возможны переходы под воздействием длинноволновых акустических фононов, потенциал взаимодействия с которыми имеет вид деформационно-го потенциала.

Найдем теперь энергии оптических переходов в спектрах A_1^+ — и A_2^0 — центров в присутствии деформации обоих знаков при освещении светом, распространяющимся вдоль оси деформации. Будем рассматривать переходы, начальным состоянием которых является связанное состояние двух дырок на центре I_0, I_1 или I_2 , а конечным — связанное состояние одной дырки на центре и свободное состояние второй дырки в вершине одной из валентных подзон. Энергии всех разрешенных переходов такого типа приведены в табл. 3.

На рис. 6 показаны зависимости энергий оптических переходов в спектрах A_1^+ — и A_2^0 — центров в Ge от величины деформации обоих знаков (обозначения переходов совпадают с номерами переходов в табл. 3). Отметим, что энергии оптических переходов из первого возбужденного состояния I_1 не зависят от знака деформации, в то время как энергии переходов из начальных состояний I_0 и I_2 различны в случаях растяжения или сжатия. Пересечение какой-либо из кривых (рис. 6, а) горизонтальной оси означает, что данное начальное состояние становится энергетически не-

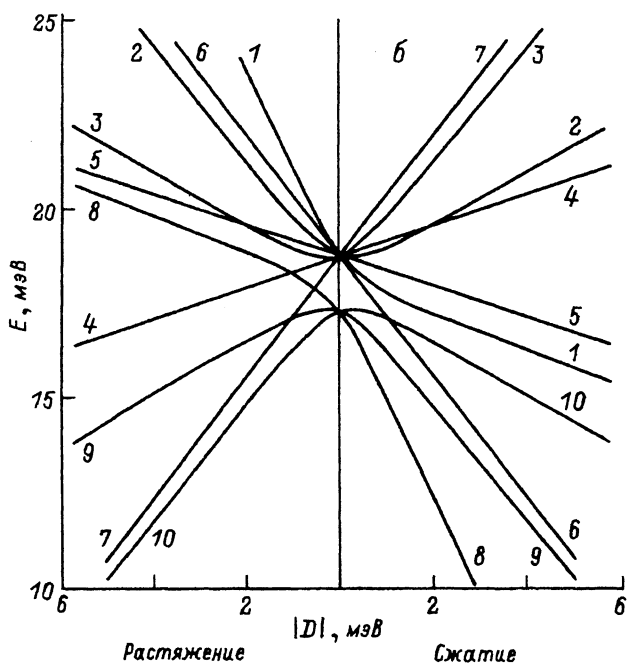
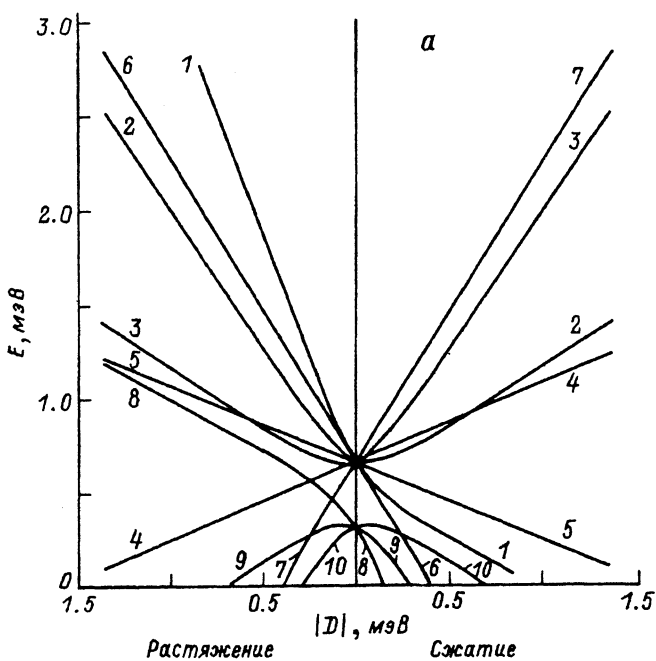


Рис. 6. Зависимости энергий оптических переходов A_1^+ -центра (а) и A_2^0 -центра (б) от величины деформации.

устойчивым по отношению к распаду на нейтральный акцептор и дырку. Например, обращение в нуль энергии перехода 8 (сжатие) может привести к исчезновению переходов 9 и 10. В случае растяжения состояние I_2 становится неустойчивым при той же величине деформации, что может привести к исчезновению переходов 8, 9 и 10. Таким образом, исследование оптических спектров в присутствии одноосной деформации обоих знаков позволит идентифицировать состояния A_1^+ - и A_2^0 -центров.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе построена модель двухчастичных акцепторных центров A_1^+ - и A_2^0 - и экситонно-примесных комплексов (A_1^0, x в полупроводниках с четырехкратно вырожденной валентной зоной). Обнаружено, что во всем диапазоне значений величины отношения масс легкой и тяжелой дырок β существуют два связанных состояния A_1^+ -центра с полными моментами дырок $J = 0$ и $J = 2$ и четыре состояния нейтрального двухзарядного акцептора A_2^0 с моментами $J = 0, 1, 2, 3$, причем основными всегда являются состояния с моментом $J = 2$. Найденные в результате вариационных расчетов энергии связи, взятые в единицах энергий связи одночастичного состояния, монотонно убывают с ростом β . Найденные вариационные функции хорошо описывают состояния A_1^+ - и A_2^0 -центров в области малых значений $\beta \leq 0.2$, причем погрешность расчетов меньше в случае двухзарядного центра $z = 2$. Волновые функции экситонно-примесного комплекса найдены в донорно-подобной модели, справедливой в области малых значений величины отношения масс электрона и тяжелой дырки $\sigma \leq 0.1$. Показано, что, хотя перераспределение дырочной плотности, связанное с присутствием электрона, не значительно, оно приводит к заметному увеличению величины химического сдвига.

Исследовано влияние деформации на энергетические спектры A_1^+ - и A_2^0 -центров. Показано, что между состояниями с моментами $J = 2$ и $J = 0$ возможен переход под воздействием фононов. Продемонстрировано, что экспериментальное исследование оптических спектров в присутствии деформации может быть инструментом для идентификации состояний A_1^+ - и A_2^0 -центров в алмазоподобных полупроводниках.

Отметим, что все результаты получены в рамках сферически-симметричного приближения. Учет кубической симметрии может привести к дополнительному расщеплению некоторых из вырожденных состояний A_1^+ - и A_2^0 -центров, однако параметры модели выбраны так, что в первом порядке теории возмущений связанные с кубической симметрией поправки отсутствуют.

Предложенная модель позволяет интерпретировать имеющиеся экспериментальные данные для A_1^+ - и A_2^0 -центров и экситонно-примесных комплексов в алмазоподобных полупроводниках.

Список литературы

- [1] Гершензон Е.М., Гольцман Г.Н., Мельников А.П. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. № 5. С.281-283.
- [2] Burger W., Lassman K. // Phys. Rev. 1986. V. 33. N 8. P. 5868-5870.
- [3] Junzen E., Linnarsson M., Monemar B., Kleverman M. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1990. V. 163. P. 169-174.

- [4] Roos G., Schoner A., Pensl G., Wagner J., Meyer B.K., Newman R.C. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. N 3. P. 1454-1462.
- [5] Barnov A.N., Dyshlovenko P.E., Kopylov A.A., Sherstnyev V.V. // *Sol. St. Comm.* 1990. V. 74. N 6. P. 429-432.
- [6] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [7] Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., 1960. 562 с.
- [8] Pan D.S. // *Sol. St. Comm.* 1981. V. 37. P. 375-378.
- [9] Гельмонт Б.Л., Родина А.В., Эфрос Ал.Л. // *ФТП.* 1990. Т. 24. № 1. С. 198-201.
- [10] Luttinger J.H. // *Phys. Rev.* 1956. V. 102. N 4. P. 1030-1041.
- [11] Гельмонт Б.Л., Дьяконов М.И. // *ФТП.* 1971. Т. 5. № 11. С. 2191-2193.
- [12] Гельмонт Б.Л., Родина А.В. // *ФТП.* 1990. Т. 25. № 12. С. 2189-2195.
- [13] Landolt-Borstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. V. 17. Subvol. a. Springer Verlag, 1982.
- [14] Гельмонт Б.Л., Дьяконов М.И. // *ФТП.* 1973. Т. 7. № 10. С. 2013-2016.
- [15] Сейсян Р.П. Спектроскопия диамагнитных экситонов. М., 1984. 272 с.
- [16] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. М., 1978. 357 с.
- [17] Reynolds D.S., Bajaj K.K., Litton C.W., Peters G., Yu P.W., Ficher R., Huang D., Morkos H. // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. N 7. P.2511-2516.
- [18] Balderechi A., Lipari N.O. // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 8. N 6. P. 2697-2709.
- [19] Elliot K.R., Orbourn G.C., Smith D.L., McGill T.C. // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 17. N 5. P. 1808-1820.
- [20] Горбунов М.В., Каминский А.С., Сафонов А.Н. // *ЖЭТФ.* 1988. Т. 94. № 2. С.247-259.
- [21] Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., 1972. 584 с.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
10 декабря 1992 г.