

МАГНИТОСПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСА D(H, O) В ГЕРМАНИИ

Гельмонт Б. Л., Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И.,
Кропотов Г. И., Халлер Ю. Э.

Методом лазерной фотоэлектрической магнитоспектроскопии исследован энергетический спектр мелкого донорного комплекса D(H, O) в ультрачистом германии. По форме линий фотовозбуждения донора установлен однодолинный характер g -фактора основного состояния. Наблюдается трехкомпонентная структура линий, связанная с мультиплетностью $1s$ -состояния. Выполнен вариационный расчет энергии основного состояния в магнитном поле. Обнаружено, что диамагнитный сдвиг основного состояния такой же, как у водородоподобного центра с электронной волновой функцией, описываемой в приближении эффективной массы (ПЭМ) для одной долины. Показано, что отличие на 30 % энергии ионизации основного состояния комплекса от вычисленной в ПЭМ связано с движением ядра атома водорода.

1. Примесный центр D(H, O) представляет собой пример известных комплексов донорного и акцепторного типа в германии [1] и кремнии [2]. Авторы работ [3-7] изучали донор D(H, O) экспериментально и теоретически. Для объяснения свойств комплекса D(H, O) предложено несколько моделей. В модели [4, 5] легкий межузельный атом туннелирует между четырьмя эквивалентными положениями [111] вокруг более тяжелого атома кислорода. В статической, нетуннельной модели, впервые предложенной в [6] и развитой в [7], водородный ион неподвижен и центр имеет C_{3v} -симметрию. К сожалению, ни одна из этих моделей не способна непротиворечиво объяснить всю совокупность экспериментальных данных по исследованию комплекса D(H, O). Поэтому целью настоящей работы являлось проведение экспериментов по фототермоионизационной спектроскопии D(H, O) в магнитном поле для получения дополнительной информации о микроструктуре и энергетическом спектре комплекса.

2. Исследован германий с концентрацией D(H, O) $\approx 10^{11}$ см⁻³. Источниками субмиллиметрового излучения являлись фурье-спектрометр с разрешением не хуже 8 мкэВ [4] и лазерный магнитоспектрометр с разрешением не хуже 1 мкэВ [8]. Магнитное поле изменялось в диапазоне $H=0-60$ кЭ, $T=4.2-10$ К, длины волн CH₃OH- и CH₃OD-лазеров — $\lambda=70-145$ мкм.

3. На рис. 1 представлен спектр фотовозбуждения мелких доноров в исследованном образце германия в отсутствие магнитного поля. Он состоит из линий фототермической ионизации фосфора и D(H, O), находящихся в основном состоянии с энергиями соответственно $E_p=12.88$ и $E_1=12.457$ мэВ (в дальнейшем для краткости 12.46 мэВ). Линии фотовозбуждения D(H, O) уже, чем линии фосфора. Приводимые в работе энергии ионизации различных термов $1s$ -состояний получаются прибавлением энергий перехода в $2p_{\pm 1}$ -состояние к его теоретической энергии ионизации $E_{2p_{\pm 1}}=1.721$ мэВ. При этом мы основываемся на хорошо установленном факте практически нулевого химического сдвига возбужденных состояний. При вычислениях $E_{2p_{\pm 1}}$, согласно [9] и другим расчетам, выполненным в данной работе, использованы следующие параметры: диэлектрическая проницаемость $\kappa=15.40$ [10], поперечная эффективная масса $m_{\perp}/m_0=0.08152$ [11], а также поперечный и продольный g -факторы — $g_{\perp}=1.93$, $g_{\parallel}=0.83$ [12].

Спектр в магнитном поле ($\lambda=103.1$ мкм) изображен на рис. 2. Когда магнитное поле направлено вдоль кристаллографической оси [111], эллипсоиды

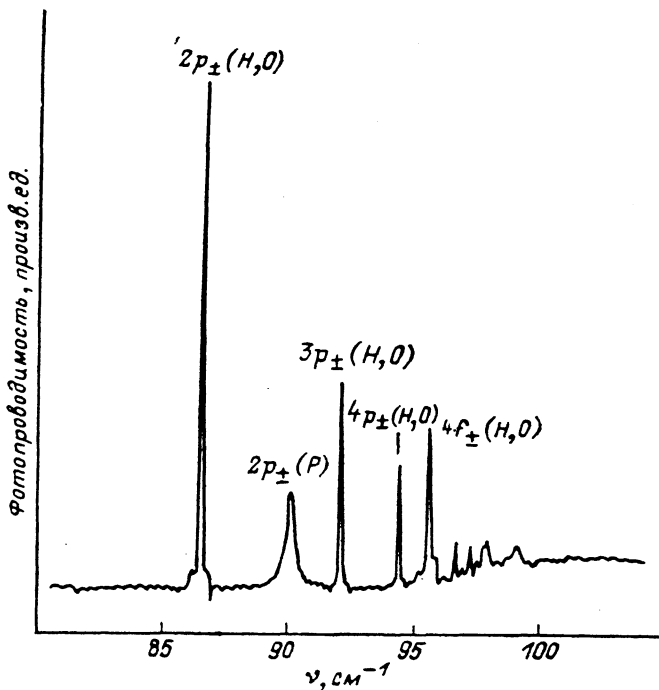


Рис. 1. Спектр фотопроводимости образца германия 405. $H=0$, $T=7$ К.

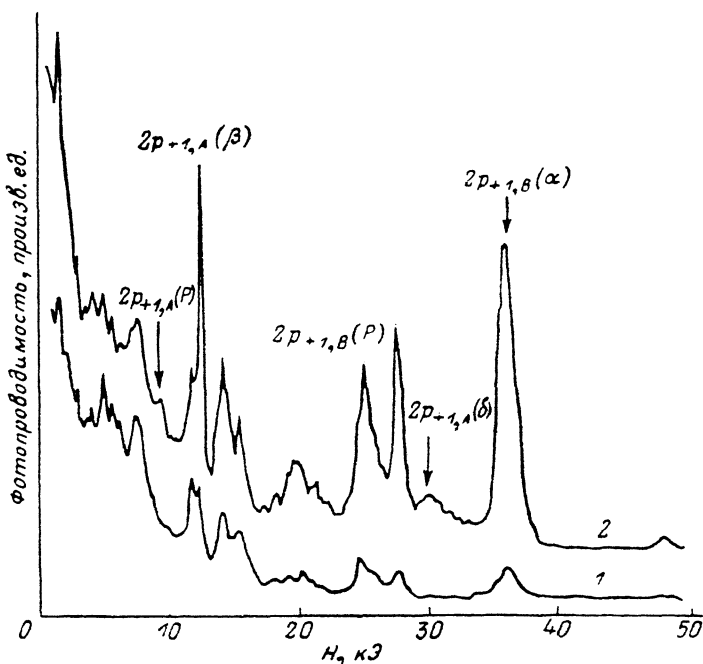


Рис. 2. Спектр фотопроводимости в магнитном поле $H \parallel [111]$ на длине волны 103.1 мкм. Г, К: $\alpha - 4.4$, $\beta - 8$. На данном и последующих рисунках в скобках греческими буквами обозначены начальные состояния оптических переходов в комплексе $D(H, O)$, а буквой P — переходы из основного состояния фосфора.

постоянной энергии делятся на две группы: эллипсоид A , вытянутый вдоль поля, и три эллипсоида B , вытянутых под одинаковым острым углом к полю. Соответственно разделяются состояния свободных и связанных электронов. Наиболее характерными в спектре являются линии переходов из основного состояния E_1 , расщепленного магнитным полем на термы α и β , в состояния $2p_{+1,B}$ и $2p_{+1,A}$. Указанные линии наиболее интенсивные. Зависимость энергии состояний $2p_{+1,A}$ и $2p_{+1,B}$ от магнитного поля может быть определена теоретически наиболее точно [9]. Поэтому эти линии выбраны опорными как для идентификации

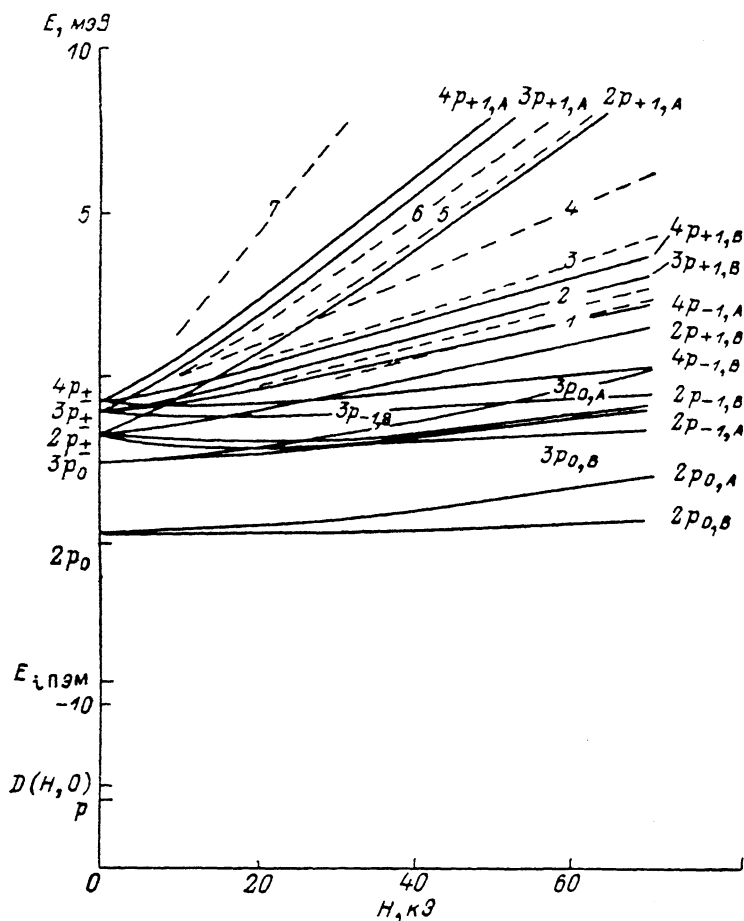


Рис. 3. Энергетический спектр возбужденных состояний мелкого донора в германии в магнитном поле $H \parallel [111]$.

Штриховыми линиями показаны резонансные состояния, связанные с уровнями Ландау $N \geq 1$ [13]. Уровни 1-3 связаны с уровнем Ландау $1B$, 4-2B, 5, 6-1A, 7-2A. Уровни 3, 4, 6 соответствуют уровням a, b, c работы [13].

спектров, так и для сравнения модельных расчетов с экспериментальными результатами. Ширина по магнитному полю линий перехода в $2p_{+1,A}$ -состояние меньше, чем в $2p_{+1,B}$ -состояние, из-за меньшего наклона последнего терма в магнитном поле. К уширению линии перехода $\alpha \rightarrow 2p_{+1,B}$ может приводить и возможное отклонение ($\leq 1^\circ$) магнитного поля от оси $[111]$ кристалла, снимающее вырождение $2p_{+1,B}$ -состояния по числу B -эллипсоидов. Эти и другие линии идентифицированы по зеemannовскому спектру возбужденных состояний мелкого донора (рис. 3). Для его построения использованы результаты исследования энергетического спектра доноров Sb, P [14] и As [15], результаты теоретических расчетов p -состояний [9] и $1s$ -состояния [16]. Идентификации линий способствовало наблюдаемое увеличение с ростом температуры интенсивности линий $D(H, 0)$ по отношению к линиям фосфора (рис. 2).

Линии D (H, O) отличаются от линий фосфора также и отсутствием расщепления, присущего линиям фосфора (рис. 4, а, б). Возбужденные p -состояния мелких доноров в германии имеют одноэллипсоидный g -фактор [12]: $g^2 = g_1^2 \cos^2 \varphi + g_2^2 \sin^2 \varphi$, где g_1 и g_2 — соответственно g -факторы для магнитного поля, параллельного и перпендикулярного оси эллипсоида постоянной энергии, φ — угол между магнитным полем и осью эллипсоида; g -фактор основного состояния зависит от симметрии донора. Так, для доноров пятой группы, имеющих симметрию T_d , g -фактор основного состояния изотропен и равен $g_0 = g_1/3 + 2g_2/3$. В геометрии $H \parallel [111]$ для донора фосфора величина $g_0 - g_1 = 0.733 \pm 0.05$ дает различие спиновых расщеплений основного и $2p_{+1,A}$ -состояний в поле 46 кЭ:

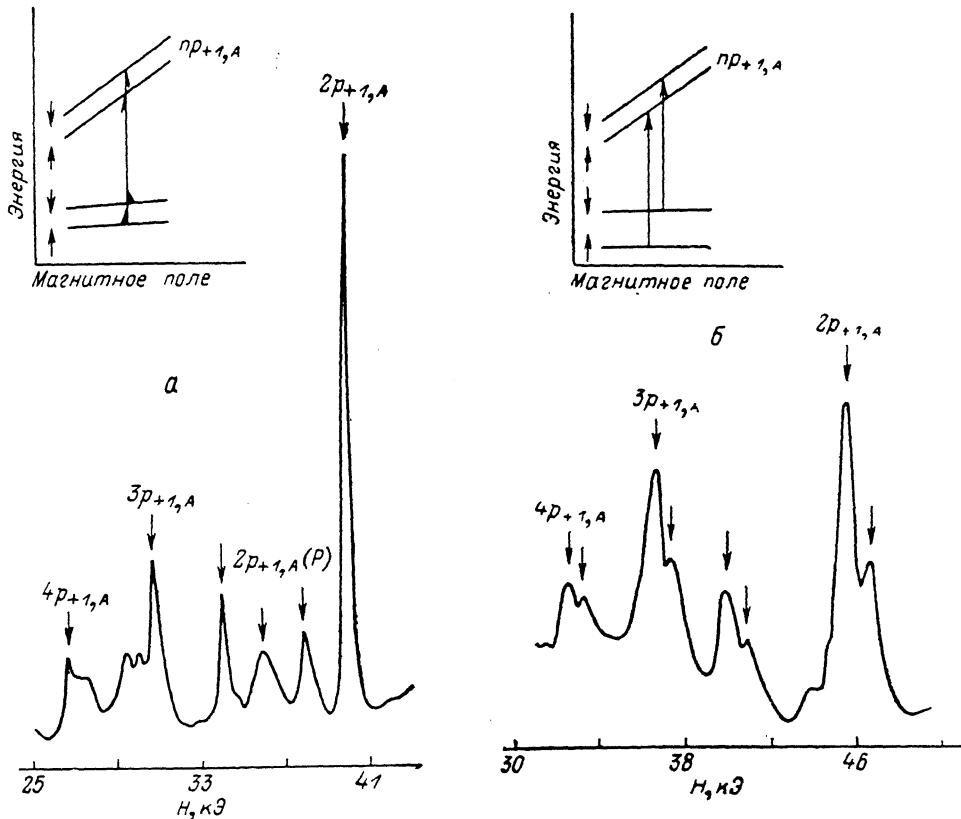


Рис. 4. Фрагменты спектров фотопроводимости двух образцов германия.

а — образец 405, $\lambda = 77.4$ мкм, $T = 7$ К. На спектре и на вставке обозначены переходы из расщепленного по спину уровня β основного состояния E_1 комплекса D(H, O) в расщепленные по спину $p_{+1,A}$ -состояния; б — образец 348, $N_D - N_A = 6 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, $\lambda = 70.5$ мкм, $T = 4.2$ К. На спектре и на вставке обозначены переходы из расщепленного по спину основного состояния фосфора в расщепленные по спину $p_{+1,A}$ -состояния.

$(g_0 - g_1) \mu_B H = 195$ мкэВ (μ_B — магнетон Бора), которое легко наблюдается экспериментально (рис. 4, б). Следовательно, изучение угловой зависимости расщепления линий фотовозбуждения донора из основного состояния позволяет определить зависимость разности g -факторов основного и p -состояний от угла φ и сделать заключение о симметрии центра. В спектрах комплекса D (H, O) линии не расщеплены. Определенная по линии перехода $\beta \rightarrow 2p_{-1,A}$ величина $|g_0 - g_1|$ не превосходит 0.01, что указывает на одноэллипсоидный характер g -фактора основного состояния. Это является экспериментальным доказательством наличия у комплекса D (H, O) оси симметрии вдоль [111] направления.

Спектры на длинах волн излучения 145.7 мкм ($\hbar\omega = 8.51$ мэВ) и 133.3 мкм ($\hbar\omega = 9.31$ мэВ) показаны на рис. 5, а, б. Энергии квантов меньше энергии переходов из основного состояния $E_1 = 12.46$ мэВ и основного состояния фосфора 12.88 мэВ в ближайшие p -состояния $3p_0$ и $2p_{\pm 1}$ с энергиями ионизации соот-

ответственно 2.55 и 1.72 мэВ. Если предположить, что большая мощность лазеров позволяет наблюдать переходы в $2p_0$ -состояние, то лишь одна линия на рис. 5 может быть идентифицирована как линия перехода в $2p_{0,A}$ -состояние (фосфор, 26 кЭ, рис. 5, а). Заметим, что линии $2p_{+1,A}(\delta)$ и $2p_{+1,B}(\gamma)$ на рис. 5, а, б наблюдаются даже при $T=4.2$ К. Можно полагать, что наблюдались линии фотовозбуждения комплексов D (H, O), находящихся в состояниях, более мелких, чем E_1 . Ширины данных линий больше, чем линий переходов из $E_1(\alpha, \beta)$. Полный зеемановский спектр фотовозбуждения D (H, O) из различных уровней $1s$ -мультиплета в состоянии $2p_{+1}$ показан на рис. 6. Интерполированные

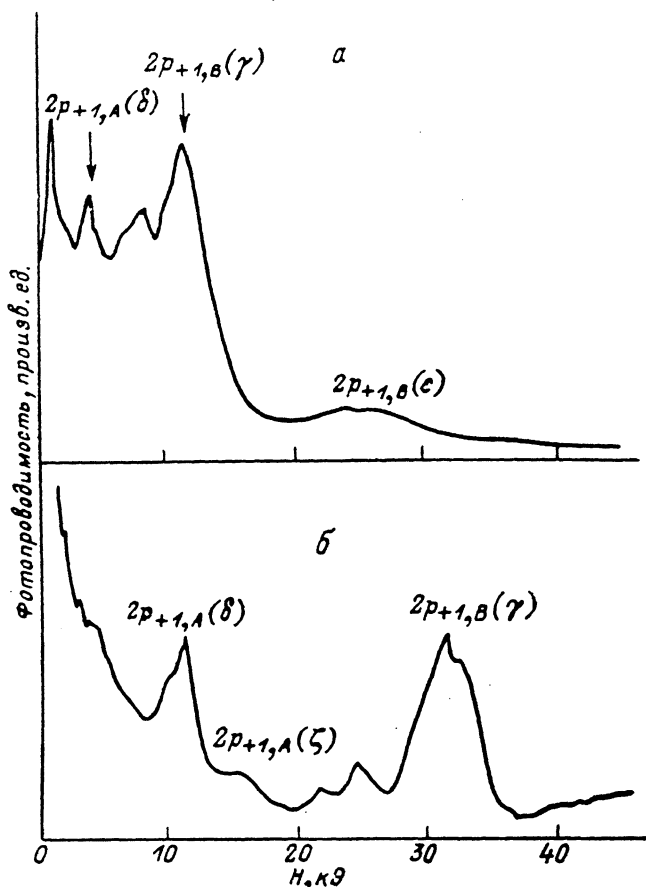


Рис. 5. Спектры фотопроводимости в магнитном поле.

а — $\lambda=145.7$ мкм, $T=7$ К; б — $\lambda=133.3$ мкм, $T=7$ К.

в нулевое магнитное поле экспериментальные зависимости энергий переходов в $2p_{+1,A}$ - и $2p_{+1,B}$ -состояния позволяют определить энергии переходов в $2p_{+1\Gamma}$ -состояние. Разности энергий переходов в $2p_{+1,A,B}$ -состояния между сериями линий составляют 2.59 ± 0.01 и 3.12 ± 0.03 мэВ, что близко, хотя и несколько больше, к величинам, сообщаемым в [6]. Заметим, что величина $3.12 - 2.59 = 0.53$ мэВ не может быть объяснена в рамках статической модели. В статической модели разность энергий второго и третьего уровней $1s$ -состояния не может превосходить 0.15 мэВ, как это следует из экспериментов по фототермоионизационной спектроскопии при одноосном давлении [7].

Ширина линий переходов из основного состояния D (H, O) в настоящей работе оказалась равной ≈ 13 мкэВ, что больше, чем в образце, использованном в работе [17], где ширина линий составляла 8.5 мкэВ. По нашему мнению, лишь туннельная модель способна объяснить различие ширины линий в разных образцах. Известно, что ширина спектральных линий фотовозбуждения доноров пятой группы с концентрацией $\leq 10^{13}$ см $^{-3}$ связана со случайными деформациями

в образце. В статической модели энергии уровней основного и p -состояний при одноосной деформации изменяется одинаковым образом, если долин-орбитальное взаимодействие между электроном в эллипсоиде, направленном вдоль деформации, и остальными эллипсоидами отсутствует. Поэтому в этой модели беспорядочные деформации не должны влиять на ширину линий переходов из основного в p -состояния.

С другой стороны, в модели туннелирующего центра волновая функция основного состояния протона представляет собой суперпозицию четырех волновых функций, соответствующих различным положениям равновесия. Как следует из схемы уровней, приведенной в [4], эти четыре функции входят в дру-

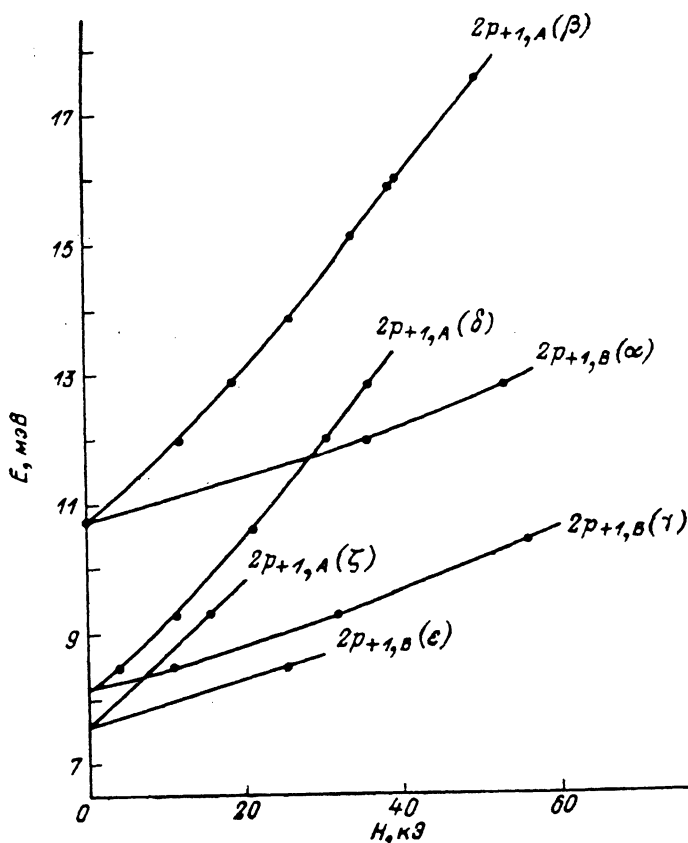


Рис. 6. Зеемановский спектр фотовозбуждения D (H, O) в состоянии $2p+1$.

гой комбинации в волновую функцию p -состояния. Это обстоятельство должно приводить к тому, что ширина линий фотовозбуждения D (H, O) может зависеть от случайных деформаций.

Новые серии линий, наблюдаемые в данной работе и в работе [5], позволяют определить некоторые энергетические параметры как для туннельной, так и для статической моделей. Однако можно показать, что, к сожалению, в обеих моделях получаемые результаты количественно расходятся с результатами фототермоионизационной спектроскопии D (H, O) при одноосном сжатии [3, 5, 6].

Установленные экспериментально одноэллипсоидный характер g -фактора основного состояния E_1 и мультиплетность $1s$ -состояния в целом свидетельствуют о C_{3v} -симметрии центра. Мы выполнили вариационный расчет энергии $1s$ -мультиплета в магнитном поле. Проведено сравнение рассчитанных значений энергии термов мультиплета с величинами, определенными экспериментально. Обнаружено, что диамагнитный сдвиг термов такой же, как у водородоподобного центра с электронной волновой функцией, описываемой в приближении эффективной массы (ПЭМ) для одной долины. На рис. 7 приведен диамагнитный

сдвиг основного состояния центра. Это состояние, четырехкратно вырожденное по числу эквивалентных направлений [111], расщепляется магнитным полем на триплет α и синглет β . Сплошные линии на рис. 7 соответствуют расчету в ПЭМ, экспериментальные точки получены вычитанием энергий квантов из энергий $2p_{\pm 1, \alpha}$ -состояний, вычисленных нами согласно [9], и энергий $2p_{\pm 1, \beta}$ -состояний, определенных из экспериментов по фотовозбуждению примесей Sb, P [14] и As [15].

В противоположность этому энергия ионизации основного состояния мультиплета не совпадает с рассчитанной в ПЭМ и в отсутствие магнитного поля приблизительно на 30 % больше вычисленной в ПЭМ ($E_{i, \text{пэм}}$). Эти данные отличаются от результатов исследования диамагнитного сдвига основного состояния доноров пятой группы, имеющих симметрию T_d , для которых химический сдвиг основного состояния сопровождается отличием диамагнитного сдвига от

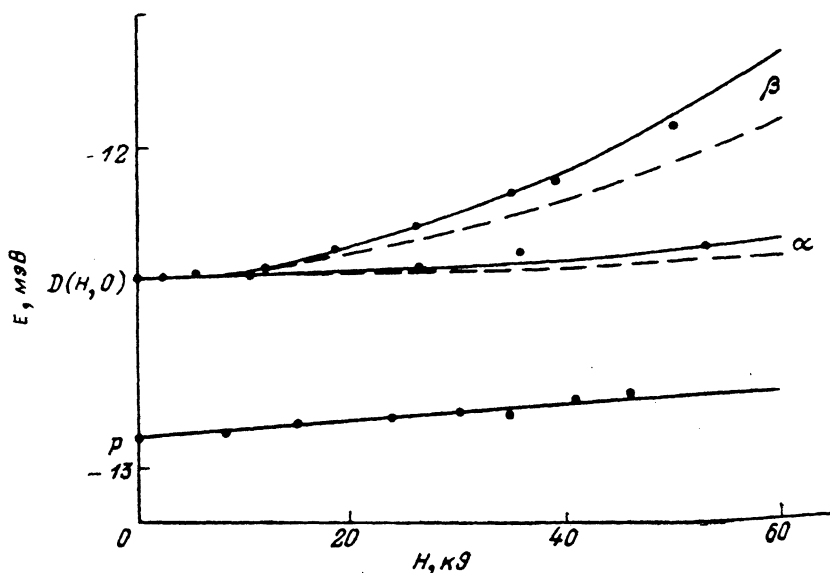


Рис. 7. Энергетический спектр основного состояния доноров D (H, O) и фосфора в магнитном поле.

Для D(H, O): точки — эксперимент, сплошные линии — расчет в приближении эффективной массы, штриховые — расчет по формулам (1). Для фосфора: точки — эксперимент, сплошные линии — расчет согласно работе [14]. Спиновое расщепление уровней не показано.

вычисленного в ПЭМ. Для таких центров энергия диамагнитного сдвига основного состояния в слабых магнитных полях пропорциональна среднеквадратичному размеру волновой функции, величина которого уменьшается при увеличении энергии ионизации примеси под влиянием короткодействующего потенциала [16]. На рис. 7 для сравнения штрихами показана зависимость энергии основного состояния D(H, O) от магнитного поля, рассчитанная в предположении, что все отличие энергии ионизации D (H, O) от вычисленной в ПЭМ обусловлено влиянием короткодействующего потенциала. В этом случае, следуя работе [16], запишем одноэллипсоидные термы состояния E_1 :

$$\begin{aligned} \delta E_{\beta} &= C (E_i) \times 0.1953 \gamma^2 R^*, \\ \delta E_{\alpha} &= C (E_i) \times 0.0341 \gamma^2 R^*. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $R^* = m_1 e^4 / 2 \kappa^2 \hbar^2 = 4.677$ мэВ — эффективный ридберг, $[\gamma = \hbar \omega_c / 2R^*]$ — безразмерное магнитное поле, ω_c — циклотронная частота. Коэффициент C учитывает зависимость диамагнитного сдвига от величины $E_i - E_{i, \text{пэм}}$ (E_i — энергия ионизации примеси). Используя данные работы [16] для фосфора и мышьяка, можно определить $C = 0.68$ для комплекса D(H, O) с энергией ионизации $E_i = 12.46$ мэВ. Полученная таким образом величина диамагнитного сдвига представляет собой верхнюю оценку для сдвига во всем диапазоне магнитных полей.

Таким образом, установлено, что комплекс D(H, O) имеет тригональную симметрию и представляет собой точечный дефект, электронная волновая функция которого такая же, как у истинно водородоподобного центра. Сдвиг термов мультиплета $1s$ -состояния относительно энергии, вычисленной в ПЭМ, мы полагаем связанным с движением протона, например, по типу динамического туннелирования.

Список литературы

- [1] Haller E. E., Hansen W. L., Goulding F. S. // *Adv. Phys.* 1981. V. 30. N 1. P. 93—138.
- [2] Muro K., Sivars A. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57. N 7. P. 897—900.
- [3] Hall R. N. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1974. V. NS-21. P. 260—272.
- [4] Joos B., Haller E. E., Falicov L. M. // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. N 2. P. 832—840.
- [5] Navarro H., Griffin J., Haller E. E., McMurray R. E. // *Sol. St. Commun.* 1987. V. 64. N 10. P. 1297—1303.
- [6] Broeckx J., Clauws P., Vennik J. // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1980. V. 13. N 8. P. L141—L146.
- [7] Nam F. S. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 8. P. 5474—5494.
- [8] Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Минервин И. Г., Осутин А. В., Поляков Д. Г. // *ЖЭТФ.* 1985. Т. 88. В. 6. С. 2052—2062.
- [9] Lee N., Larsen D. M., Lax B. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1974. V. 35. N 3. P. 401—407.
- [10] Бейнихес И. Л., Коган Ш. М. // *ЖЭТФ.* 1987. Т. 93. В. 1 (7). С. 285—301.
- [11] Levinger B. W., Frankl D. R. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1961. V. 20. N 2. P. 281—288.
- [12] Wilson D. K. // *Phys. Rev.* 1964. V. 134. N 3A. P. 265—286.
- [13] Boyle W. S., Howard R. E. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1961. V. 19. N 3/4. P. 181—188.
- [14] Аверкиев Н. С., Гельмонт Б. Л., Голубев В. Г., Иванов-Омский В. И., Кропотов Г. И. // *ЖЭТФ.* 1982. Т. 83. В. 4 (10). С. 1409—1417.
- [15] Horii K., Nisida Y. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1971. V. 31. N 3. P. 783—791.
- [16] People R., Wolff P. A. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 24. N 8. P. 4634—4644.
- [17] Haller E. E., Navarro H., Keilmann F. // *Proc. 18 Int. Conf. Semicond.* / Ed. by O. Engstrom. 1987. P. 837—841.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград
Калифорнийский университет
Беркли, США

Получена 28.03.1989
Принята к печати 5.04.1989