

МАГНИТОСПЕКТРОСКОПИЯ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ДОНОРОВ В ГЕРМАНИИ

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

Методом лазерной фотоэлектрической спектроскопии впервые в магнитном поле исследованы энергетическая структура мультиплета 1s-состояния и состав литийсодержащих доноров в высокочистом германии. Установлен спектр 1s-мультиплета комплекса D (Li, O), донора Li и обнаруженных комплексов X_1 и X_2 . Выполненный вариационный расчет удовлетворительно описывает экспериментальные данные об энергии термов, их g-факторах и вероятностях фотовозбуждения электрона в p-состояния.

1. Введение атомов лития при $T=300-400$ °C в чистые монокристаллы германия с концентрацией остаточных доноров $\leq 10^{12}$ см⁻³ позволяет оценивать концентрацию электрически не активной примеси кислорода [1]. Легкий атом лития, обладая малыми размерами и большими скоростями диффузии и дрейфа по междоузлиям, легко образует электрически активный мелкий донорный комплекс D (Li, O) с примесным атомом кислорода. Избыточный при температуре преципитации (обычно ≈ 20 °C) литий связывается в электрически не активные конгломераты. Измеренная после окончания процесса преципитации лития величина проводимости пропорциональна концентрации комплексов D (Li, O), что и дает возможность оценить концентрацию кислорода.

Информация о связывании лития в комплекс с кислородом и изменении в процессе преципитации соотношения концентраций электрически активного лития и донорного комплекса D (Li, O) получается из анализа спектров фотовозбуждения данных примесей методом фотоэлектрической спектроскопии [2, 3]. Однако недостаточно полное знание сложной структуры термов 1s-состояния литийсодержащих доноров, близкое энергетическое положение основного состояния лития и одного из термов мультиплета 1s-состояния D (Li, O), а также высокая химическая активность лития, которая может привести к образованию близких по энергии комплексов не только с атомами кислорода, затрудняют спектроскопический анализ.

В настоящей работе впервые энергетическая структура мультиплета 1s-состояния и состав литийсодержащих доноров исследованы методом лазерной фотоэлектрической спектроскопии в магнитном поле (ФЭЛМС). Изучены спектры фотовозбуждения мелких доноров в монокристаллах германия с концентрацией остаточных примесей $\leq 1 \cdot 10^{12}$ см⁻³ и концентрацией кислорода $\leq 1 \cdot 10^{14}$ см⁻³, в которые литий вводился методом вакуумного напыления при $T=350$ °C.

В таблице указаны данные о трех образцах, спектры которых будут приведены далее.

№ образца	Тигель	Атмосфера	$N_D - N_A$, см ⁻³	N_O , см ⁻³
1	Графит		$2 \cdot 10^{10}$	
2	SiO ₂	Вакуум	$1 \cdot 10^{12}$	$< 1 \cdot 10^{14}$
3	SiO ₂	Водород	$6 \cdot 10^{10}$	$(6 \div 8) \cdot 10^{13}$

Измерения проведены по методике, описанной в [4]. Источниками излучения служили субмиллиметровые газовые лазеры на парах CH_3OH и CH_3OD с оптической накачкой перестраиваемым CO_2 -лазером [5].

2. На рис. 1, а показан спектр фотовозбуждения (ФВ) доноров в $2p_{\pm 1}$, a -состояние в образце 1. Идентификация линий проведена путем построения зависимостей энергии фотовозбуждения от магнитного поля для всех наблюдаемых линий и интерполяции этих зависимостей в нуль магнитного поля. К полученным значениям энергии переходов в нулевом магнитном поле затем прибавлялась энергия ионизации $2p_{\pm 1}$ -состояния, равная 1.721 мэВ. При вычислении энергии $2p_{\pm 1}$ -состояния согласно [6] и в других расчетах использованы следующие параметры: диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 15.40$ [7], поперечная эффективная масса $m_\perp/m_0 = 0.08152$ [8], а также поперечный и продольный g -факторы: $g_\perp = 1.9040$, $g_\parallel = 0.8585$ [9]. Определенная таким образом энергия уровней сопоставлялась с известными литературными данными. К энергиям переходов, указанным в работах [2, 3, 10], также прибавлялась энергия ионизации $2p_{\pm 1}$ -состояния. Спектры, аналогичные показанному на рис. 1, а, наблюдались и в случае переходов в другие возбужденные $np_{\pm 1}$, a , v -состояния, а также в резонансные состояния, связанные с уровнями Ландау: $N \geq 1$ [11]. Две линии одинаковой интенсивности соответствуют переходам с основного состояния D (Li, O) и Li. Более слабая по интенсивности и широкая линия соответствует переходу с третьего уровня мультиплета 1s-состояния D (Li, O) [2] с энергией ионизации 9.42 мэВ (9.38 [3], 9.37 мэВ [10]).

Спектр ФВ образца 2 (рис. 1, б) существенно отличается от спектра ФВ образца 1. Интенсивность линии D (Li, O) меньше, чем Li. Зарегистрированы две линии X_1 и X_2 . Энергетическое положение в нулевом магнитном поле (9.85 и 9.76 мэВ) стартовых состояний соответствующих этим линиям переходов близко к значениям (9.86 и 9.78 мэВ), о которых сообщалось ранее в [10]. В работе [10] данные линии предположительно интерпретировались как возбужденные термы 1s-состояния D (Li, O). Ширина линий X_1 и X_2 совпадает с шириной линий ФВ Li и D (Li, O) из основного состояния.

На рис. 1, в приведен спектр ФВ доноров в образце 3. Более широкие линии соответствуют фотовозбуждению со второго и третьего состояний 1s-мультиплета D (Li, O). Линия X_1 не разрешается.

На рис. 2 представлен энергетический спектр 1s-состояний в магнитном поле для наблюдавшихся литийсодержащих доноров. Экспериментальные точки получены в результате отсчета энергии квантов лазерного излучения от рассчитанного вариационным методом $2p_{\pm 1}$, a -состояния (согласно [6]). Использование линий переходов в $2p_{\pm 1}$, v -состояние для построения соответствующих уровней 1s-состояний изучаемых доноров дает менее точные, чем это необходимо в данной работе, результаты. Это связано с уширением и расщеплением линий переходов в $2p_{\pm 1}$, v -состояние вследствие возможного отклонения ($\leq 1^\circ$) магнитного поля от оси [111] кристалла. В результате линии ФВ в $2p_{\pm 1}$, v -состояние из основного состояния доноров Li, X_1 и X_2 перекрываются. На рис. 2 соответствующие этим линиям экспериментальные точки не нанесены. С достаточной точностью их удалось нанести лишь для имеющего наибольшую энергию компонента основного состояния D (Li, O). Отсчет энергий квантов производился от энергии $2p_{\pm 1}$, v -состояния, определенной из экспериментов по фотовозбуждению примесей Sb и P в магнитном поле [4]. Линии на рис. 2 — результат теоретического расчета, излагаемого далее.

3. В настоящее время не существует достоверных данных, позволяющих однозначно определить пространственное положение атомов кислорода и лития в комплексе D (Li, O). В работе [12] предполагалось, что кислород расположен на месте атомов германия, а литий может занимать четыре эквивалентных положения в междоузлиях [111]. Обозначим волновые функции ядра комплекса Φ_A , Φ_B , Φ_C и Φ_D , если ось симметрии комплекса имеет направления [111], $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ соответственно. 1s-состояние электрона при фиксированном положении комплекса в приближении эффективной массы (ПЭМ) четырехкратно вырождено по числу эквивалентных положений, если не учитывать вырождение по спину. Электрон, связанный с каждым комплексом, может наход-

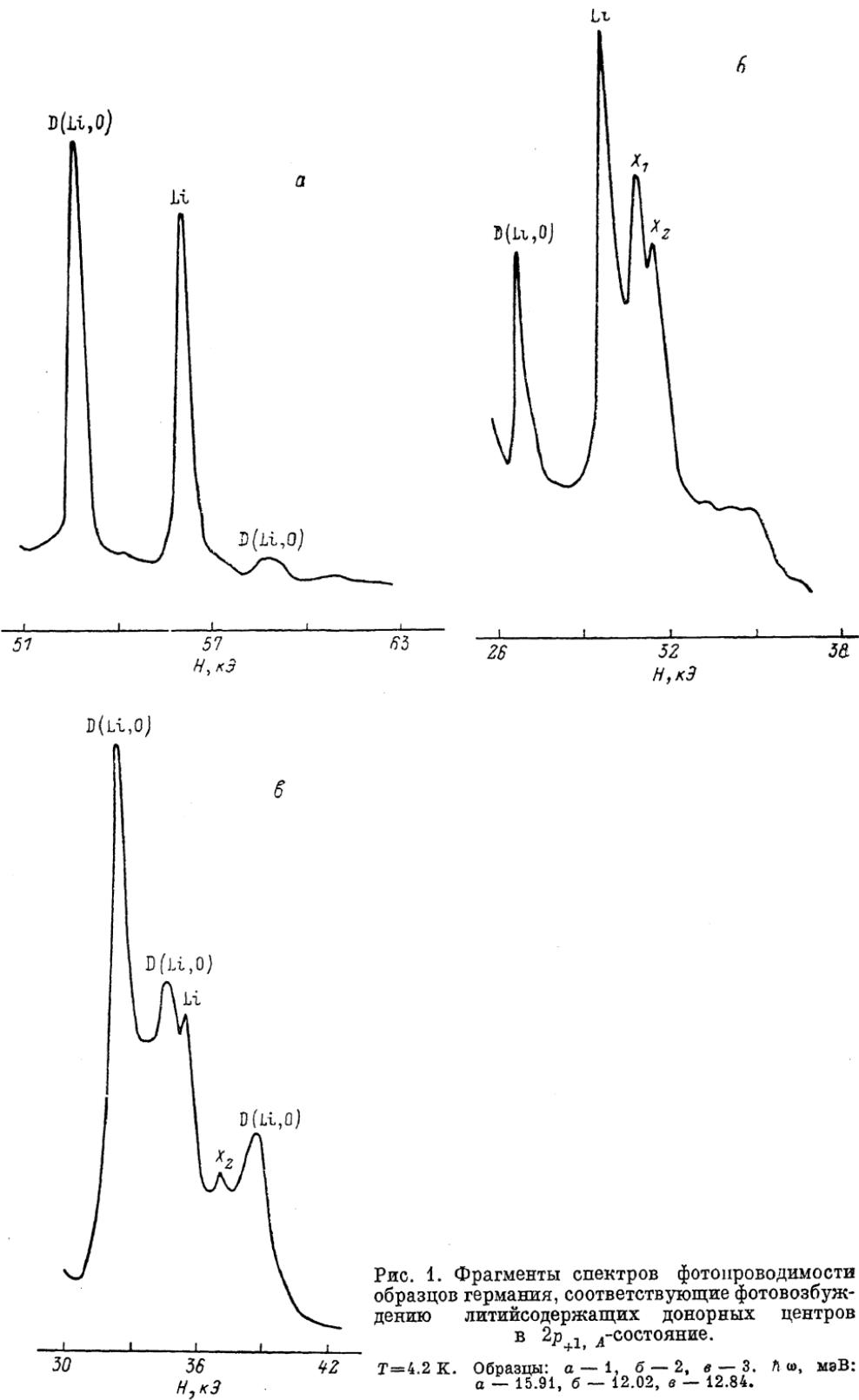


Рис. 1. Фрагменты спектров фотопроводимости образцов германия, соответствующие фотовозбуждению литийсодержащих донорных центров в $2p_{+1}$, A -состояние.
 $T = 4.2 \text{ К}$. Образцы: *a* — 1, *б* — 2, *в* — 3. $\hbar\omega, \text{мэВ}$:
а — 15.91, *б* — 12.02, *в* — 12.84.

диться в четырех эквивалентных долинах. Назовем его волновую функцию χ_a , если он находится в долине $[111]$, χ_b — в $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, χ_c — в $[1\bar{1}\bar{1}]$, и χ_d — в $[\bar{1}\bar{1}1]$. Таким образом, состояние комплекса будет шестнадцатикратно вырождено в приближении эффективной массы. Долин-орбитальное взаимодействие характеризуется двумя параметрами

$$\Delta_1 = -\langle aA | V | bA \rangle, \quad \Delta_2 = -\langle cA | V | bA \rangle, \quad (1)$$

где V — короткодействующая часть примесного потенциала. Эффективный гамильтониан электрона при фиксированном положении ядра может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = \begin{vmatrix} E_0 - \Lambda_1 & -\Delta_1 & -\Delta_1 & -\Delta_1 \\ -\Delta_1 & E_0 - \Lambda_2 & -\Delta_2 & -\Delta_2 \\ -\Delta_1 & -\Delta_2 & E_0 - \Lambda_2 & -\Delta_2 \\ -\Delta_1 & -\Delta_2 & -\Delta_2 & E_0 - \Lambda_2 \end{vmatrix}, \quad (2)$$

где $\Lambda_1 = -\langle aA | V | aA \rangle$, $\Lambda_2 = -\langle bA | V | bA \rangle$, E_0 — энергия $1s$ -состояния электрона в ПЭМ. В результате долин-орбитального взаимодействия в нулевом

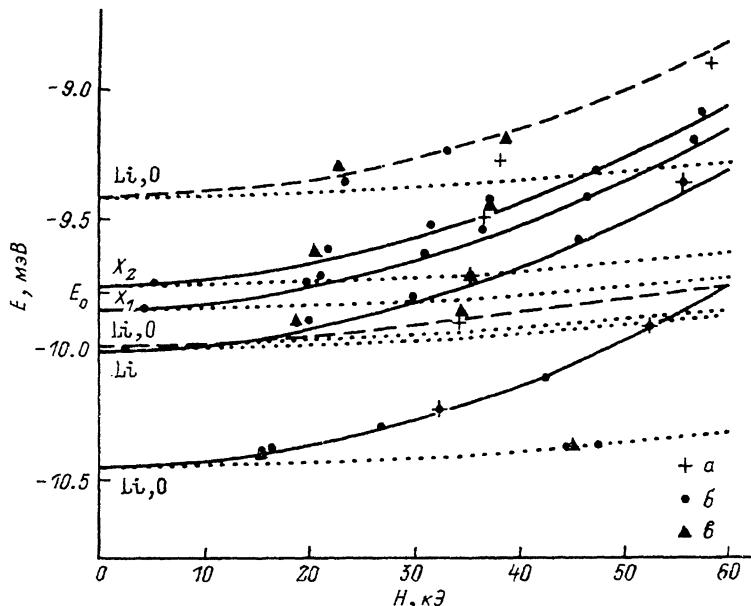


Рис. 2. Энергетический спектр $1s$ -состояний литийсодержащих донорных центров в магнитном поле.

Экспериментальные данные для образцов: $a = 1$, $b = 2$, $c = 3$. Линии — расчет. Сплошные линии — термы, из которых разрешены переходы в состояния, связанные только с A -эллипсоидом. Линии, обозначенные точками, — термы, из которых разрешены переходы в состояния, связанные только с B -эллипсоидами. Штриховые линии — термы, из которых разрешены переходы в состояния, связанные как с A , так и с B -эллипсоидами.

магнитном поле $1s$ -состояние комплекса расщепляется на два одинократно вырожденных и одно двукратно вырожденное в отличие от примесного центра заражения с симметрией T_d , когда в результате расщепления возникают однократно и трехкратно вырожденные состояния. Поэтому спектр фотовозбуждения центров с симметрией T_d из $1s$ -состояния в любое нечетное возбужденное состояние в нулевом магнитном поле состоит из двух линий. Наличие трех соответствующих линий в настоящем эксперименте (см. также [2]) свидетельствует о том, что симметрия комплекса не может быть выше, чем C_{3v} .

В предположении $\Delta_1 = 0$ основному состоянию $1s$ -мультиплета с энергией $E_1 = |E_0 - \Lambda_1|$ соответствует волновая функция $\chi_a \Phi_A$ (с учетом ядерных состояний вырождение четырехкратное, так как такую же энергию имеют состояния с волновыми функциями $\chi_b \Phi_B$, $\chi_c \Phi_C$, $\chi_d \Phi_D$). Магнитное поле, направленное

по оси [111], расщепляет основное состояние на синглет (β) и триплет (α). В эксперименте спиновое расщепление в магнитном поле линий фотовозбуждения комплекса из термов α и β состояния E_1 отсутствует (такое расщепление характерно для центров с симметрией T_d [13]). Это означает, что g -фактор основного состояния, определяемый его электронной волновой функцией, совпадает с одноэллипсоидным g -фактором $2p_{+1}$ -состояния [14]. Следовательно, волновые функции синглета и триплета не смешиваются и величина Δ_1 действительно равна нулю. В этом случае триплетному состоянию соответствуют волновые функции $\chi_b \Phi_B$, $\chi_c \Phi_C$, $\chi_d \Phi_D$ и диамагнитный сдвиг δE_b . Из этого состояния возможны переходы только в p -состояния, связанные с B -эллипсоидами. Синглетному состоянию соответствуют волновая функция $\chi_a \Phi_A$ и диамагнитный сдвиг δE_a . Из этого состояния возможны переходы в p -состояния, связанные с A -эллипсоидом.

Вариационный расчет, выполненный нами в приближении эффективной массы согласно [15], показывает, что рассчитанные величины диамагнитных сдвигов близки к экспериментальным (рис. 2).

Обратимся теперь к возбужденным состояниям $1s$ -мультиплета. Сначала рассмотрим ситуацию, когда атом Li находится в A -положении, т. е. ось симметрии комплекса параллельна магнитному полю. Тогда возбужденное состояние с энергией $E_2 = E_0 - \Lambda_2 - 2\Delta_2$ имеет волновую функцию $(\chi_b + \chi_c + \chi_d)/\sqrt{3}$. Возбужденное состояние с энергией $E_3 = E_0 - \Lambda_2 + \Delta_2$ представляет собой дублет (при фиксированном положении атома Li) с волновыми функциями $(2\chi_d - \chi_b - \chi_c)/\sqrt{6}$, $(\chi_b - \chi_c)/\sqrt{2}$. Диамагнитный сдвиг для всех этих состояний равен $\delta E_b(H)$, а переходы возможны только в состояния, связанные с B -эллипсоидами.

Теперь рассмотрим случай, когда атом Li находится в D -положении (ему эквивалентны B - и C -положения) и ось симметрии комплекса направлена под острым углом к магнитному полю. Возбужденному состоянию с энергией E_2 соответствует волновая функция электрона $\chi_s = (\chi_a + \chi_b + \chi_c)/\sqrt{3}$, а вырожденное состояние с энергией E_3 имеет волновые функции $\chi_+ = (2\chi_a - \chi_b - \chi_c)/\sqrt{6}$, $\chi_- = (\chi_b - \chi_c)/\sqrt{2}$. Диамагнитный сдвиг состояния с функцией χ_- равен $\delta E_b(H)$. При произвольном соотношении диамагнитного сдвига и Δ_2 зависимость от магнитного поля энергии состояний с волновыми функциями χ_- и χ_+ можно определить из совместного решения двух уравнений

$$(E_0 - \Lambda_2 - \delta E_a(H) - E) a_1 - \sqrt{2} \Delta_2 a_2 = 0, \\ - \sqrt{2} \Delta_2 a_1 + (E_0 - \Lambda_2 - \Delta_2 - \delta E_b(H) - E) a_2 = 0. \quad (3)$$

Волновые функции двух состояний в магнитном поле представляют собой суперпозицию исходных функций $\chi_2 = a_1 \chi_s + a_2 \chi_+$, $\chi_3 = b_1 \chi_s + b_2 \chi_-$. Уравнения для амплитуд b_1 и b_2 аналогичны уравнениям для a_1 и a_2 . Они соответствуют второму корню $E_3(H)$. Из системы линейных однородных уравнений находим собственные значения

$$E_{2,3}(H) = E_0 - \Lambda_2 + (\delta E_a(H) + \delta E_b(H) - \Delta_2)/2 \pm 1/2 [8\Delta_2^2 + (\Delta_2 + \delta E_a(H) - \delta E_b(H))^2]^{1/2}. \quad (4)$$

4. Как видно из рис. 2, вышеизложенный теоретический расчет хорошо описывает экспериментальную зависимость энергии основного состояния D (Li, O) от магнитного поля и объясняет спектр переходов со второго и третьего состояний $1s$ -мультиплета. Меньшая интенсивность линий (рис. 1) с энергиями ионизации начальных состояний в отсутствие магнитного поля, равными $E_2 = 9.99$ и $E_3 = 9.42$ мэВ, связана как с меньшей заселенностью этих состояний при низких температурах, так и с меньшей вероятностью переходов в $2p_{+1}$ -состояние. Указанная вероятность определяется вкладом волновой функции χ_a в полные электронные функции χ_2 и χ_3 соответствующих термов мультиплета. Отметим, что увеличение температуры образца приводит к увеличению отношения интенсивностей линий $E_2 \rightarrow 2p_{+1}$, A и $E_3 \rightarrow 2p_{+1}$, A по отношению к интенсивности линии фотовозбуждения D (Li, O) из основного состояния. Линии $E_2 \rightarrow 2p_{+1}$, A , $E_3 \rightarrow 2p_{+1}$, A уширены из-за отличия g -факторов начальных со-

стояний, являющихся комбинациями продольного g_{\parallel} - и поперечного g_{\perp} -факторов Ланде, от g -фактора $2p_{\pm 1/2}$ -состояния (g_{\parallel}).

С ростом магнитного поля линия $E_2 \rightarrow 2p_{\pm 1/2}$ перестает наблюдаться. Это связано с уменьшением вероятности соответствующего перехода. Действительно, из приведенного выше рассмотрения следует, что в достаточно сильных полях при $\delta E_a(H) > \Delta_2$ ($\Delta_2 = 0.19$ мэВ, $H \geq 30$ кЭ) волновые функции двух состояний имеют вид $\chi_2 = (\chi_b + \chi_c)/\sqrt{2}$ и $\chi_3 = \chi_a$, т. е. в них не смешиваются состояния, принадлежащие A - и B -эллипсоидам. Это означает, что диамагнитный сдвиг состояния $E_2(H)$ стремится к $\delta E_b(H)$, а переходы в $2p_{\pm 1/2}$ -состояние становятся запрещенными и соответствующая линия перестает наблюдаться.

Спектр фотовозбуждения в магнитном поле из $1s$ -состояния донора Li в определенное возбужденное состояние состоит из меньшего числа линий (рис. 2). Тонкая структура линий ФВ ($\Delta E = 46$ мкэВ), сообщенная в [3] и приписанная долин-орбитальному расщеплению, не наблюдается. Диамагнитный сдвиг основного состояния такой же, как в приближении эффективной массы для одной долины.

Предположим, что для донора Li величина $E_2 - E_1 \leq \Delta E$. При таком малом долин-орбитальном расщеплении g -фактор и диамагнитный сдвиг основного состояния не будут отличаться от однодолинных в магнитных полях, удовлетворяющих неравенствам

$$\begin{aligned} H &> H_1 = (E_2 - E_1)/g_{\parallel}\mu_B, \\ \delta E_a(H) &> \delta E_a(H_2) = E_2 - E_1. \end{aligned} \quad (5)$$

Максимальные значения H_1 и H_2 в (5) соответственно равны 9.6 и 14.5 кЭ. Следовательно, влияние короткодействующего потенциала, определяющего симметрию донора лития, на его электронную волновую функцию в магнитных полях $\gamma \sim 1$ пренебрежимо мало. Здесь $\gamma = \hbar\omega_c/2R^*$ — безразмерное магнитное поле, ω_c — циклотронная частота, $R^* = m_e e^4/2\pi\hbar^2 = 4.677$ мэВ — эффективный Ридберг. Электронная волновая функция $1s$ -состояния в таких полях имеет однодолинный характер, и по данным эксперимента нельзя сделать вывод о симметрии и расположении атома лития в кристаллической решетке.

По тем же причинам, что и для донора лития, по однодолинному характеру g -фактора и диамагнитного сдвига состояний нельзя сделать вывод о симметрии центров X_1 и X_2 .

Подчеркнем, что возможность образования комплексов, в состав которых входят помимо кислорода другие атомы, необходимо учитывать при определении содержания кислорода в германии методом преципитации лития.

Отметим теперь один аспект, касающийся комплекса D (Li, O).

Если разница энергий основного E_1 и первого возбужденного E_2 уровней мелкого донора обусловлена долин-орбитальным взаимодействием, то g -фактор и диамагнитный сдвиг основного состояния будут отличаться от однодолинных в магнитных полях, соответственно удовлетворяющих неравенствам, обратным (5).

Для комплекса D (Li, O) магнитное поле H_1 оказывается порядка 100 кЭ, H_2 — порядка 50 кЭ. Следовательно, в магнитных полях, меньших 50 кЭ, влияние короткодействующего потенциала на электронную волновую функцию основного состояния D (Li, O) будет ощутимым. Справедливость данного вывода подтверждается экспериментальным наблюдением неоднодолинных g -фактора и диамагнитного сдвига основного состояния донора Sb [4], имеющего энергию ионизации 10.45 мэВ, практически аналогичную энергии D (Li, O).

Следовательно, отсутствие расщепления линий фотовозбуждения комплекса D (Li, O) из термов основного состояния E_1 в магнитном поле меньше 50 кЭ, т. е. однодолинный характер g -фактора этих состояний, согласующийся с данными по ЭПР [9], также позволяет сделать вывод о том, что симметрия комплекса не может быть выше, чем C_{3v} .

Список литературы

- [1] Fox R. I. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1966. V. NS-13. P. 367—368.
- [2] Haller E. E., Hansen W. L., Goulding F. S. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 1. P. 93—138.
- [3] Darken L. S. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 10. P. 6564—6567.
- [4] 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.
- [5] Голубев В. Г., Гореленок А. Т., Иванов-Омский В. И., Минервин И. Г., Осутин А. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. В. 2. С. 282—285.
- [6] Lee N., Larsen D. M., Lax B. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. N 3. P. 401—407.
- [7] Бейнхес Н. Л., Коран Ш. М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. В. 1 (7). С. 285—301.
- [8] Levinger B. W., Frankl D. R. // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 20. N 2. P. 281—288.
- [9] Haller E. E., Falicov L. M. // Inst. Phys. Conf. Ser. 43. 1979. Ch. 27. P. 1039—1042.
- [10] Clauws P., Van den Steen K., Broeckx J., Schoenmackers W. // Inst. Phys. Conf. Ser. 46. 1979. Ch. 3. P. 218—225.
- [11] Boyle W. S., Howard R. E. // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 19. N 3/4. P. 181—188.
- [12] Joós B., Haller E. E., Falicov L. M. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 2. P. 832—840.
- [13] Gelmont B. L., Golubev V. G., Ivanov-Omskii V. I., Kropotov G. I., Haller E. E. // Proc. 19 Int. Conf. Semicond. / Ed. by W. Zawadzki. 1988. V. 2. P. 1281—1284.
- [14] Wilson D. K. // Phys. Rev. 1964. V. 134. N 3A. P. 265—286.
- [15] Lee N., Larsen D. M., Lax B. // J. Phys. Chem. Sol. 1973. V. 34. N 11. P. 1817—1825.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 30.05.1989
Принята к печати 9.06.1989