

ТУННЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В GaAs : Cr

Р.А.Ванем, К.А.Кикоин, П.А.Лыук, Л.Я.Первова

Методом оптически индуцированной модуляции поглощения обнаружены новые метастабильные состояния комплекса "примесь Cr + донор в анионном узле" в GaAs : Cr. Предложена теория этого дефекта.

1. Разнообразие свойств примеси Cr в GaAs привлекает внимание многих исследователей. К настоящему времени выяснено, что Cr в GaAs может локализоваться по крайней мере в двух различных положениях: в виде изолированной примеси в узле Ga, обладающей тремя (или даже четырьмя) зарядовыми состояниями d^5, d^4, d^3 ($d^2?$), и в недавно обнаруженном связанном состоянии с глубоким донором в узле As (возможно, вакансией As) в конфигурации $Cr_{Ga}^- D_{As}^+$ ($Cr^- = Cr(d^4)$). Историю вопроса см. в ^{1, 2}. Комплекс CrD имеет не кубическую, а тригональную симметрию, которая установлена в результате изучения оптических переходов в d -оболочке иона Cr. В настоящей работе найдены новые метастабильные состояния комплекса CrD с переносом заряда на донор и долговременной релаксацией и предложена качественная микроскопическая теория этого комплекса.

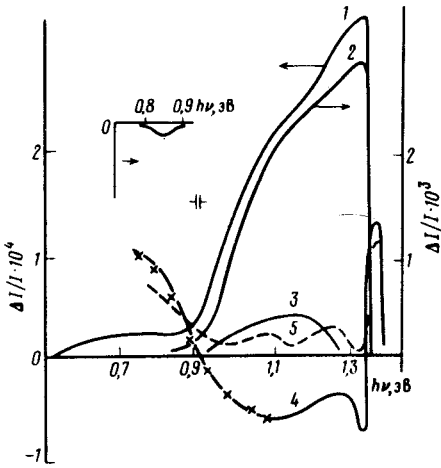


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения ОИМП (кривые 1, 2, 4, 5) при $h\nu_B \sim E_g$ (1, 2) и $h\nu_B < E_g$ (4, 5). Спектры поглощения, полученные из релаксационных кривых (кривая 3 и врезка); $f_B = 64$ Гц (1, 4, 5), 1,6 Гц (3)

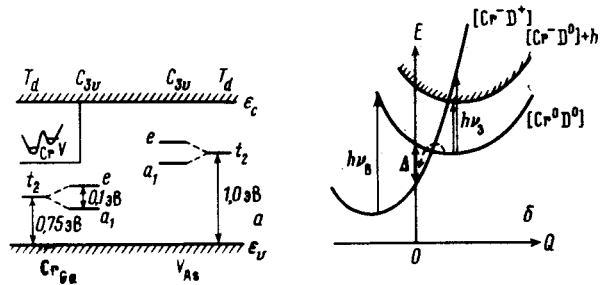


Рис. 2

Рис. 2. а – Уровни Cr_{Ga} и V_{As} в тетраэдрическом (T_d) и тригональном (C_{3v}) поле; (1, б); на врезке – потенциальный рельеф для t_2 -электрона. б – Конфигурационная диаграмма для основного и возбужденных состояний комплекса $[CrD]$. Стрелками показаны оптические переходы под действием возбуждающего ($h\nu_3$) света для m -процессов. Пунктирная стрелка – переход, отвечающий за долговременную релаксацию спектров ОИМП

2. На рис. 1 представлены типичные спектры оптически индуцированной модуляции поглощения (ОИМП) при 300К полуизолирующих кристаллов GaAs : Cr p -типа ($\rho \sim 10^8$ Ом·см, $\mu_x = 200 - 300$ см² · с⁻¹ · В⁻¹). Кристаллы получены методом Чохральского при герметизации расплава флюсом В₂О₃. Концентрация примеси Cr составляла $\sim 1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

Метод ОИМП является дифференциальным методом, фиксирующим изменение коэффициента поглощения (Δk) монохроматического зондирующего луча с энергией квантов $h\nu_3$ при периодической (с частотой f_B) перезарядке примесных центров возбуждающим светом с энергией кванта $h\nu_B$ порядка ширины запрещенной зоны E_g (собственное возбуждение) или $< E_g$ (примесное возбуждение) ³; $\Delta k(h\nu_3) \geq 0$ в зависимости от того, заполняется или опустошается уровень при перезарядке. Временные характеристики перезаряд-

ки уровней получаются из релаксационных кривых $\Delta k(h\nu_3)$ путем многократного синхронного накопления сигнала ⁴.

При собственном возбуждении (кривая 1) в спектре наблюдались две широкие полосы. Амплитуда сигнала ОИМП слабой полосы $h\nu_3 < 0,9$ эВ не зависела от частоты модуляции f_B возбуждающего света, а гораздо более интенсивный сигнал во второй полосе ($> 0,9$ эВ) усиливался на порядок при уменьшении f_B от 64 до 1,6 Гц (кривая 2). Интенсивность обеих полос следила за концентрацией Cr. Исследование процессов релаксации при 300К показало, что слабая полоса имеет малое время релаксации $\tau_B < 10^{-3}$ с и $\Delta k_B < 0$, а интенсивная затухает медленно с $\tau_M \sim 10^{-1}$ с и $\Delta k > 0$. С понижением температуры τ_M возрастает настолько, что не может быть измерено модуляционным методом. Кроме того, благодаря большой разнице между τ_M и τ_B был выявлен резонансный переход с $h\nu_m \approx 0,85$ эВ и $\Delta k < 0$ (врезка на рис. 1), который соответствует известной линии люминесценции 0,839 эВ на внутрицентровом переходе в оболочке $Cr^{-1,2}$.

В спектрах ОИМП измеряется суммарный эффект от всех дифференциальных поглощений (в нашем случае $\Delta k = \Delta k_M - \Delta k_B$, М и Б – медленный и быстрый процессы). При примесном возбуждении с $h\nu_B < E_g$ интенсивность М-компоненты резко падает (кривая 3) и величины Δk_M и Δk_B становятся сравнимы. Поэтому из релаксационных кривых можно отдельно определить их спектры. Совпадение $\Delta k_B(h\nu_3)$ с известной зависимостью сечения поглощения $\sigma_p(h\nu)$ для Cr_{Ga}^{3+} ⁵ (кривая 4 при $h\nu_3 < 1,2$ эВ) позволяет приписать его вкладу от изолированной примеси Cr^{3+} (в соответствии с правилом знаков метода ОИМП $\Delta k_{Cr^{3+}} < 0$). При $h\nu_B = 1,37 \div 1,38$ эВ для $f_B = 64$ Гц оба вклада почти компенсируются и удается зарегистрировать ряд резонансных линий в интервале энергий 0,9 – 1,33 эВ с $\Delta k < 0$ и пик с $h\nu_m \approx 1,38$ эВ и $\Delta k > 0$ (кривая 5).

3. Модель для теоретического описания комплекса [CrD] построим, предположив для определенности, что роль донора играет анионная вакансия V_{As} . Модель основана на том, что и Cr_{Ga} и V_{As} создают глубокие уровни t_2 -симметрии в запрещенной зоне, причем уровень Cr^- (не занятый в основном состоянии) расположен ниже заполненного уровня V^0 (рис. 2, а). Тогда при сближении Cr_{Ga} и V_{As} возможен перенос электрона с вакансии, $Cr^0(d^3) + V^0 \rightarrow [Cr^- V^+]$ с образованием комплекса тригональной симметрии, причем из-за сильной локализации волновой функции вблизи каждого из дефектов, составляющих комплекс, электрон видит двухъямный несимметричный потенциал (врезка на рис. 2, а) и при $T \rightarrow 0$ его перенос происходит туннельным образом.

Гамильтониан системы имеет вид

$$H = -\nabla^2/2m + U(r) - U_{As}(r - R_V) + U_d(r - R_d) - U_{Ga}(r - R_d) + V_1\{\Delta\rho(r)\}, \quad (1)$$

где U – потенциал идеальной решетки, U_{As} , U_{Ga} , U_d – потенциал аниона, катиона и d -примеси, $\Delta\rho$ – возмущение, вносимое дефектом в плотность валентных электронов, V_1 – соответствующий потенциал. Потенциал U_d является резонансным, т. е. содержит собственный уровень d -электрона E_d . Считая резонансное рассеяние доминирующим, получаем уравнение для функций Грина гамильтониана (1) (ср. ⁷)

$$G_i(r, r') = G_{i0}(r, r') + \int G_{i0}(r, r_1) U'_i(r_1) G_{j0}(r_1, r_2) U'_j(r_2) G_j(r_2, r') dr_1 dr_2, \quad (2)$$

$(i = v, d)$

где $G_{v,d}$ – функция Грина электрона в полупроводнике с вакансией и d -электрона, соответственно, индекс "0" отвечает изолированным дефектам, $U'_{v,d}$ – тригональные возмущения этих дефектов, определяемые из (1). Функция G_{v0} имеет полюс E_v в щели, отвечающий уровню вакансии, наряду с состояниями континуума с плотностью $S(E)$

$$G_{v0}(r, r') = \int \frac{dES(E)|E\rangle\langle E|}{\omega - E} + \frac{|v\rangle\langle v|}{\omega - E_v}. \quad (3)$$

Для системы GaAs: V_{As} эта функция известна из численных расчетов⁶. Дискретные полюса функции Грина G_i определяются уравнением

$$\Pi(\omega - \tilde{E}_{d\tau}) = g^2 \sum_{\tau} (\omega - \tilde{E}_{d\tau}) \sum_{\tau'} (\omega - E_{v\tau'})^{-1}, \quad \tilde{E}_{d\tau} = E_{d\tau} + \int \frac{dES(E)|(E|U'|d\tau)|^2}{\omega - E} \quad (4)$$

Здесь $E_{d\tau}$, $E_{v\tau}$ – исходные уровни примеси и вакансии, расщепленные тригональным полем C_{3v} , $\tau = a_1, e$ (рис. 2, а), $g = (d\tau|U'_d|v\tau)$ – интеграл туннелирования между двумя ямами.

Волновая функция электрона, связанного с комплексом, имеет вид

$$\psi(r, R_d, R_v) = \sum_{\tau} a_{\tau}(\omega) \psi_{d\tau}(r - R_d) + \sum_{\tau'} b_{\tau'}(\omega) \psi_{v\tau'}(r - R_v) + \int dE C_{\tau}(E) S(E) \psi_E(r) \quad (5)$$

Если пренебречь расщеплением и вкладом континуума, из (2), (4) имеем

$$a^2(\omega) \cong g^2 [(E_d - \omega)^2 + g^2]^{-1}, \quad b^2(\omega) \approx 1 - a^2(\omega), \quad (6)$$

$$\omega = \omega_{1,2} \approx \frac{1}{2} \{ [E_v + \tilde{E}_d] \mp [(E_v - \tilde{E}_d)^2 + 4g^2]^{1/2} \}.$$

При условии $E_v - E_d > 0$ и $g^2/(E_v - E_d)^2 \equiv \beta \ll 1$ получаем $d^2 \approx 1 - 0(\beta)$, так что в основном состоянии ω_1 электронная плотность смещена к примесному узлу, т. е. состояние близко к $[Cr^- V^+]$, а возбуждение центра на уровень ω_2 сопровождается заметным переносом заряда $[Cr^- V^+] \rightarrow [Cr^0 V^0]$ и сильной релаксацией решетки, за которую ответственна локальная мода Q симметрии T_2 ⁸, отвечающая смещению иона Cr_{Ga} вдоль оси $\langle 111 \rangle$ по направлению к As. Релаксация описывается гамильтонианом

$$H_Q = k_{\omega} Q^2/2 + W_{\omega} Q, \quad W_{\omega_{1,2}} = d\omega_{1,2}/dQ|_{Q=0} \quad (7)$$

В приближении $\beta \ll 1$ константы вибронного взаимодействия равны

$$W_{\omega_1} \approx -(1 - \beta^2) dY/dQ|_{Q=0} - 2\beta dg/dQ|_{Q=0} (1 - Y/\Delta), \quad (8)$$

$$W_{\omega_2} \approx -\beta^2 dY/dQ|_{Q=0} + 2\beta dg/dQ|_{Q=0} (1 - Y/\Delta), \quad \Delta = (E_v - E_d)|_{Q=0}.$$

Здесь Y – интеграл межузельного кулоновского взаимодействия, дающий основной вклад в перенормировку $E_i \rightarrow E_{i\tau}$ в (4)

$$Y = \epsilon^{-1} \int |\psi_d(r)|^2 |\psi_v(r')|^2 (|r - r' + R_0 + Q|)^{-1} dr dr', \quad dg/dQ < 0, \quad dY/dQ < 0. \quad (9)$$

Добавка к упругой константе растяжения связи k_{ω} за счет дополнительного кулоновского растяжения существенна только для $\omega = \omega_1$

$$k_{\omega_1} \approx k_0 + d^2 Y/dQ^2, \quad k_{\omega_2} \approx k_0 - 0(\beta). \quad (10)$$

В силу (8) – (10) равновесные положения дефекта в состояниях ω_1, ω_2 смещены в разные стороны от значения $R_0 = |R_d - R_v|$ для невзаимодействующих дефектов, а частоты локальных колебаний различны. Конфигурационная диаграмма для H_Q (7) приведена на рис. 2, б.

4. Обнаруженные в спектрах ОИМП процессы с большими временами релаксации могут быть интерпретированы с помощью диаграмм рис. 2, б. Полоса (1, 2) рис. 1 с $\Delta k < 0$ и долговременной релаксацией ($h\nu_3 > 0,9$ эВ отвечает процессам ионизации метастабильного состояния $[Cr^0 D^0]$, возникшего под действием возбуждающего света $h\nu_B$. На краю этой полосы заметен сравнительно узкий пик с $h\nu_m \approx 1,33$ эВ, который можно приписать пере-

воду дефекта обратно в состояние $[Cr^{-}D^{+}]$, но в конфигурацию далекую от равновесной. Время релаксации $\tau_M \sim 10^{-1}$ с обусловлено главным образом обратной перезарядкой метастабильного состояния $[Cr^0D^0]$. Его температурная зависимость при $T > 300K$ носит активационный характер с барьером $\sim 0,2$ эВ. Тригональное расщепление уровней $\omega_{1,2}$, связанное с перенормировками $E_i \rightarrow E_{it}$, которое может быть получено из (4), объясняет тонкую структуру спектров ОИМП (кривая 5 на рис. 1). Наконец пик с $\Delta k > 0$ при 1,38 эВ может быть связан либо с возбуждением "донорного" экситона $[Cr^0D^+e]$ ⁹, либо с модуляцией края поглощения собственным полем примесей вследствие их оптической перезарядки (внутренним эффектом Франца – Келдыша)¹⁰.

Туннельные состояния рассмотренного типа должны возникать в "двойных" дефектах во всех случаях, когда обе составляющие комплекса обладают собственными глубокими уровнями. В частности, можно предположить, что долговременная релаксация в системе GaP : Fe¹¹ тоже связана с "псевдо-ян-теллеровской" перестройкой решетки при перезарядке двойного центра.

Авторы признательны Э.М.Омельяновскому за полезные обсуждения.

Литература

1. *Picoli G., Deveaud B., Galland D.*, J. Physique, 1981, **42**, 133.
2. *Picoli G., Deveaud B., Lambert B., Chomette A.* J. Physique Lett., 1983, **44**, L185.
3. *Ванем Р.А., Лыук П.А., Пека Г.П.* ФТП, 1974, **8**, 331.
4. *Ванем Р.А., Лыук П.А.* Труды ИФ АН ЭССР, 1975, №43, стр. 278.
5. *Martin G.M.* Conf. Semi-insulating III – V Mat. (Nottingham), 1980, p. 13.
6. *Bachelet G.B., Baraff G.A., Schlüter M.* Phys. Rev., 1981, **B24**, 915; *Talwar D.N., Ting C.S.* Phys. Rev., **B25**, 2660.
7. *Кикоин К.А., Флеров В.Н.* ЖЭТФ, 1979, **62**, 1077.
8. *White A.M.* Solid State Comm., 1979, **32**, 205.
9. *Кикоин К.А., Соколов В.И., Флеров В.Н., Черняев В.В.* ЖЭТФ, 1982, **83**, 2335.
10. *Бергман Я.В., Ванем Р.А., Лыук П.А.* Труды Всесоюзн. конф. по физике соед. A_3B_5 , 1977 (Ленинград), стр. 107.
11. *Мастеров В.Ф., Саморуков Б.Е., Соболевский В.К.* ФТП, 1978, **12**, 2346; *Ильин Н.П., Мастеров В.Ф.* ФТП, 1980, **14**, 375.

Институт атомной энергии

И.В.Курчатова

ГИРЕДМЕТ

Институт физики

Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию

19 марта 1984 г.