

©1995 г.

## ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ СЕРЫ И СЕЛЕНА В ГЕРМАНИИ

*А.Ю.Ушаков, Н.Б.Радчук, Р.М.Штеренгас*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 19 сентября 1994 г. Принята к печати 18 ноября 1994 г.)

Исследованы энергетические спектры серы и селена в германии методом фотопроводимости. Обнаружены переходы ионов халькогенов в возбужденные состояния при энергиях вблизи 360 мэВ в виде трех близко расположенных линий. Особенностью обнаруженных переходов является отрицательный вклад в фотоэффект. Дано объяснение наблюдаемых явлений.

Работы по исследованию энергетического спектра примесей халькогенов в германии сравнительно немногочисленны, а значения энергий ионизации, приводимые в различных публикациях, заметно отличаются [1-4]. Наименее изучены переходы электронов на возбужденные состояния атомов и ионов халькогенов. Гриммайс с соавт. [4], исследуя спектры фотопроводимости, обнаружили такие переходы для атомов халькогенов, главным образом селена. Переходы в возбужденные состояния наблюдались также для иона селена  $\text{Se}^+$ .

Ранее нами было обнаружено [5] в спектрах фотопроводимости германия, легированного селеном и частично компенсированного галлием, резкое снижение фототока в области энергий 350÷370 мэВ на фоне обычного примесного фотоэффекта. В этой области различались три перекрывающиеся спектральные линии шириной порядка  $kT$ , которые мы связали с переходами в возбужденные состояния. В публикациях других авторов указанные переходы не наблюдались. Цель данной работы — получение более детальной информации о природе обнаруженных переходов.

Часть образцов для исследований была приготовлена кристаллизацией в графитовой лодочке (кристаллизованные образцы). Другая серия образцов была получена диффузией халькогенов в германий в отпаянных вакуумированных ампулах при температуре процесса 870 °С в течение примерно 20 ч (диффузионные образцы). Исходным материалом был Ge  $p$ -типа, легированный Ga, с концентрацией дырок в диапазоне  $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Результаты для обеих серий образцов достаточно близкие. Предельная растворимость S и Se, измеренная методом эффекта Холла, оценена как  $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  в диффузионных образцах

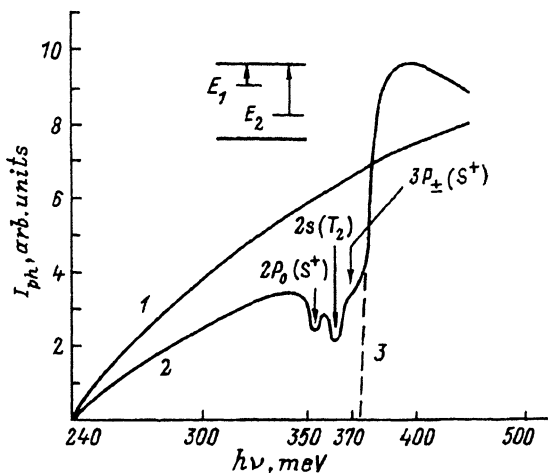


Рис. 1. Спектральные зависимости фототока  $I_{ph}$  германия, легированного серой (Ge:S), при 77 К. Степень компенсации: 1 —  $k = 0$ , 2 —  $k \approx 0.5$ , 3 —  $k > 1$ .  $2P_0(S^+)$ ,  $2s(T_2)$ ,  $3P_{\pm}(S^+)$  — возбужденные состояния иона серы  $S^+$ . На вставке:  $E_1$  и  $E_2$  — энергии ионизации атома и иона серы ( $S^0$  и  $S^+$ ) соответственно.

и вдвое больше в кристаллизованных. Во всех образцах концентрация халькогена определялась предельной растворимостью, а степень компенсации  $k$  (равная отношению концентраций галлия и халькогена) варьировалась изменением концентрации Ga в исходном Ge.

Спектры проводимости для образцов германия, легированного серой, Ge:Se, приведены на рис. 1. При малых уровнях компенсации (менее 0.1) красная граница фотоэффекта соответствует энергетическому зазору между уровнем атома серы  $E_1$  и дном зоны проводимости (рис. 1, кривая 1) и совпадает с результатами других авторов [2-4]. При компенсации порядка единицы, когда фотоэффект обусловлен переходами электронов с иона серы  $S^+$  в зону проводимости, спектральная кривая фотопроводимости имеет вид, подобный изображенному кривой 3. Особенность в спектре, о которой шла речь, наиболее сильно проявляется при уровне компенсации порядка 0.5 (рис. 1, кривая 2). Энергии, соответствующие трем спектральным линиям, составляющим особенность, равны 353, 358 и 368 мэВ. В спектрах про-

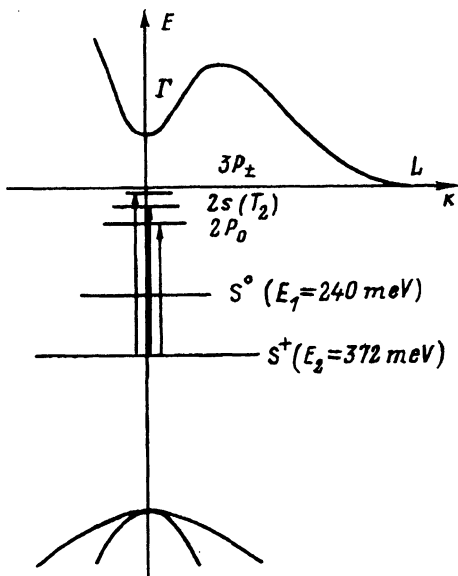


Рис. 2. Энергетическая диаграмма уровней серы в Ge:S.

зрачности материала обнаруживаются переходы при тех же значениях энергии. Коэффициент поглощения в этой области достигает максимального значения при уровне компенсации, равном единице. Таким образом, полученные данные свидетельствуют в пользу принадлежности возбужденных состояний иону серы. Энергетические состояния серы в германии, соответствующие нашим данным, изображены на рис. 2. Согласно нашим результатам, возбужденные состояния расположены вблизи от абсолютного минимума зоны проводимости и расстояния от них до дна зоны равны 4, 14, 19 мэВ. Причина отрицательного вклада в фотоэффект возбужденных состояний может быть объяснена исходя из существенного различия сечений поглощения. Для области энергий фотонов, больших 240 мэВ, сечение поглощения для переходов между состояниями атомов серы и зоной проводимости составляет примерно  $10^{-16}$  см<sup>2</sup>, и поглощение света в материале при предельной растворимости серы невелико. Сечение поглощения для переходов в возбужденные состояния, по нашим данным, на порядок больше, и такие переходы существенным образом конкурируют с переходами в зону. По-видимому, время жизни электрона в возбужденном состоянии мало, и вероятность заброса в *L*-минимум зоны невелика. Таким образом, возбуждение электрона сопровождается снижением фотоэффекта.

Для идентификации переходов полученные значения энергии сравнивались с данными Фолкнера [6], рассчитанными в приближении эффективной массы для германия с учетом многодолинности зоны проводимости. Малая величина энергетического зазора между возбужденными состояниями серы и дном зоны проводимости германия делает допустимым применение приближения эффективной массы. Наши результаты находятся в хорошем соответствии с данными Фолкнера для состояний  $2P_0$ ,  $2s(T_2)$  и  $3P_{\pm}$ .

Правила отбора, запрещающие оптические переходы из основного  $1s$ -состояния в возбужденное  $2s(T_2)$ -состояние, для глубоких примесей становятся менее жесткими. Как показано в работах [4,7], вероятность таких переходов может даже превосходить величины вероятностей для переходов с изменением орбитального квантового числа на единицу, так как в случае глубоких примесей определяющими являются соотношения симметрии, которые допускают переходы  $A_1 \rightarrow T_2$ , где  $A_1$  и  $T_2$  — неприводимые представления группы тетраэдра  $T_d$ .

Исследование образцов с примесью селена дало аналогичные результаты, с той лишь разницей, что переходы в возбужденные состояния и энергетический зазор между дном зоны проводимости и уровнем  $E_2$  (рис. 1 и 2) смещены на 9 мэВ в область меньших энергий.

#### Список литературы

- [1] W.W Tyler. J. Phys. Chem. Sol., **8**, 59 (1959).
- [2] S.J. Pearton. Aust. J. Phys., **35**, 53 (1982).
- [3] S.J. Pearton. Sol. St. Electron., **25**, 499 (1981).
- [4] H.G. Grimmeiss, L. Montelius, K. Larsson. Phys. Rev. B, **37**, 6916 (1988).
- [5] Н.Б. Радчук, А.Ю. Ушаков. ФТП, **19**, 749 (1985).
- [6] R.A. Faulkner. Phys. Rev., **184**, 713 (1969).
- [7] H.G. Grimmeiss. Proc. 17th Int. Conf. on the Physics of Semicond (Aug. 6–10, 1984, San-Francisco, California, USA) p. 589.

Редактор Т.А.Полянская