

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР МЕЛКИХ АКЦЕПТОРОВ В СИЛЬНО ОДНООСНО ДЕФОРМИРОВАННОМ Ge

Воеводин Е. И., Гершензон Е. М., Гольцман Г. Н.,
Птицина Н. Г.

Проведены исследования спектров фототермической ионизации мелких акцепторов (В, Al) в Ge, предельно сжатом вдоль кристаллографической оси [100]. Из данных измерений с учетом теории построен энергетический спектр примесей. Показано, что энергии большого числа уровней четных и нечетных состояний хорошо соответствуют расчету, выполненному для примесей в анизотропном полупроводнике с параметром анизотропии $\gamma = m_{\perp}^*/m_{\parallel}^* > 1$.

1. За последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в понимании деталей энергетического спектра мелких примесей в полупроводниках. Это стало возможным благодаря точным расчетам (см., например, [1-5]) и спектроскопическим исследованиям, использующим высокочувствительный метод фототермической ионизации примесей [6, 7]. Большое число работ посвящено исследованию переходов из основного состояния в возбужденные [6], что позволило получить подробный спектр энергий нечетных состояний, на которые осуществляются достаточно интенсивные переходы с основного состояния. Получение столь же богатого спектра энергий четных уровней стало возможным благодаря изучению переходов между возбужденными состояниями примесных центров [5, 8, 9]. Эти переходы лежат в области меньших энергий, требуют для своего изучения аппаратуры с еще более высокими чувствительностью и разрешением. В результате удалось получить значения энергий большого числа возбужденных состояний различной симметрии и построить подробный энергетический спектр мелких примесей в Ge.

Существенные изменения в спектре акцепторов наблюдаются при одноосных деформациях, которые вызывают сильную перестройку валентной зоны: вырождение при $k=0$ снимается, и при сильном сжатии расщепленные зоны вблизи дна становятся параболическими с анизотропной эффективной массой. Теория энергетического спектра акцепторов в Ge и Si при сжатии к настоящему времени разработана достаточно полно [8, 10, 11]. В [8] рассчитан спектр примесных состояний в анизотропном полупроводнике с параметрами анизотропии $\lambda = m_{\perp}^*/m_{\parallel}^* < 1$ и $\gamma > 1$: первый относится к донорам в Ge и Si, второй может представлять интерес для расчета акцепторных состояний в деформированных Ge и Si в пределе столь больших давлений, что энергия связи дырки мала по сравнению с энергией расщепления зон, и задача о связанных состояниях акцептора сводится к задаче о связанных состояниях электрона вблизи одной невырожденной зоны с анизотропной эффективной массой. В [10, 11] расчеты связанных состояний акцептора выполнены с учетом обеих зон. Как отмечалось в этих работах, они дают лучшее совпадение с результатами эксперимента [12, 13] при давлении F , приложенном вдоль оси кристалла [111].

Однако экспериментальных данных получено явно недостаточно. Хотя пьезоспектроскопические исследования мелких акцепторов ведутся уже много лет, они в основном относятся к области слабых и промежуточных давлений ($F < 10^8$ Па), когда влияние верхней отщепленной зоны на энергетический спектр акцепторов значительно. В условиях предельных деформаций (для Ge $F \approx 600$ МПа) энергетический спектр акцепторов существенно упрощается.

Для таких значений F известны лишь работы [12, 13], в которых исследовались спектры фотопроводимости Ge (B, Al) и Si(B) в области длин волн, соответствующих энергии ионизации мелких акцепторов. Это позволило получить зависимости энергии ионизации этих примесей от давления при $F \parallel [100]$, $F \parallel [111]$ и значения энергий нескольких первых нечетных возбужденных состояний при $F \parallel [111]$ ($2p_0$, $3p_0$, $2p_{\pm 1}$). Как отмечают авторы статьи [12], соответствующие линии переходов при $F \parallel [100]$ оказались очень слабыми. Энергии четных возбужденных состояний при одноосном сжатии вообще не исследовались.

2. Цель настоящей работы — спектроскопические исследования энергетического спектра акцепторов предельно одноосно деформированного Ge (B, Al) в области энергий, соответствующей переходам между возбужденными состояниями примесей, и получение возможно более подробной информации об энергиях как четных, так и нечетных состояний. Измерения проведены для ориентации $F \parallel [100]$, так как в этом случае влияние отщепленной зоны на энергетический спектр, по-видимому, меньше, чем при $F \parallel [111]$.

Исследовались спектры фотопроводимости деформированного p -Ge, наблюдаемые при ионизации примесей (диапазон длин волн $\lambda = 50-200$ мкм) и при фототермической ионизации основного и возбужденных состояний (диапазон длин волн $\lambda = 260-3000$ мкм). В первом случае измерения проводились на ИК спектрометре, во втором — на спектрометре с лампами обратной волны (ЛОВ) в диапазоне температур $T = 4-10$ К. Каждой линии в спектре соответствовала своя, оптимальная для ее интенсивности температура. Для облегчения идентификации линий и получения дополнительных данных о них проводились измерения эффекта Зеемана в магнитном поле H до 10 кЭ. Образец помещался в полость сверхпроводящего соленоида при $H \parallel F$. Для получения однородного давления образец размерами $3 \times 3 \times 10$ мм помещался между пуансонами и прокладками из свинцово-оловянного сплава толщиной ≈ 0.5 мм. Калибровка давления производилась по положению красной границы фотопроводимости, соответствующей фотоионизации акцепторов, согласно данным работы [12]. Все эксперименты выполнены при предельном для Ge давлении $F = 600$ МПа. При ориентации F вдоль оси $[100]$ кристалла, как показано в [12], энергия ионизации акцепторов в Ge минимальна, и в диапазон ЛОВ спектрометра попадает примесный переход $1s \rightarrow 2p_{\pm 1}$, использование которого существенно облегчает идентификацию линий в спектре. В частности, проводилось изучение спектров фотопроводимости при дополнительной немодулированной монохроматической подсветке на частоте перехода $1s \rightarrow 2p_{-1}$, изменяющей заселенность $2p_{-1}$ состояния. Измерялось изменение интенсивности различных линий в спектре при включении подсветки. Подробно методика регистрации субмиллиметровых спектров фотопроводимости деформированного Ge изложена в [14]. Изучались образцы p -Ge с концентрацией акцепторов $N_a \approx 10^{12}$ см $^{-3}$.

3. На рис. 1 приведен типичный спектр субмиллиметровой фотопроводимости образца Ge (B) при развертке магнитным полем. Спектр содержит ряд линий, соответствующих переходам между различными возбужденными состояниями примеси. Зависимости энергии наблюдаемых линий от напряженности магнитного поля для B и Al представлены на рис. 2, а, б. Большинство линий в магнитном поле расщепляется. Исключение составляют лишь линии с энергиями 0.55, 0.875 и 0.0975 мэВ. На рис. 2, а звездочками выделены те линии, интенсивность которых резко возрастает при включении подсветки с энергией квантов, соответствующей переходу $1s \rightarrow 2p_{-1}$. Интенсивность остальных линий также возрастает, но значительно слабее. Сравнение энергий переходов в образцах с B и Al показывает, что часть линий в спектре не совпадает: например, линия с энергией 0.772 мэВ (при $H = 0$) присутствует только в спектре Ge(B), а линия с энергией 0.847 мэВ — только в Ge (Al).

4. Для идентификации линий фотопроводимости и построения энергетического спектра возбужденных состояний акцепторов в деформированном Ge привлекались расчеты [3, 10]. Отметим, что в [3] рассчитывались энергии ϵ как четных, так и нечетных состояний, результаты приведены в виде таблиц со значениями ϵ до четвертого знака. В [10] приводятся расчеты лишь для нечетных состояний. Результаты даны в виде графиков, что существенно ограничивает точность сопоставления с экспериментом. В [11], к сожалению, табличные

данные при предельных давлениях даны только для ориентации $F \parallel [111]$, а графический материал — до давлений $\sim 10^2$ МПа. Значения энергий возбужденных состояний акцептора в деформированном Ge при $F \approx 600$ МПа и $F \parallel [100]$, полученные из работ [3, 10], приведены в табл. 1.

При расчете по [3] значение γ для предельно деформированного p-Ge взято равным 2.734. Оно соответствует значениям эффективных масс дырок $m_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} = 0.0428m_0$ и $m_{\frac{3}{2}}^{\frac{1}{2}} = 0.117m_0$ [15]. Из табл. 1 видно, что значения энергий нечетных состояний по [3] и [10] при $F \parallel [100]$ различаются не сильно, а энергии p_n -состояний совпадают с точностью, которую дают графики работы [10].

В табл. 2 даны теоретические и экспериментальные значения энергий наблюдаемых переходов. При идентификации переходов, кроме энергии перехода, учитывались расщепление линии фотопроводимости в магнитном поле, изме-

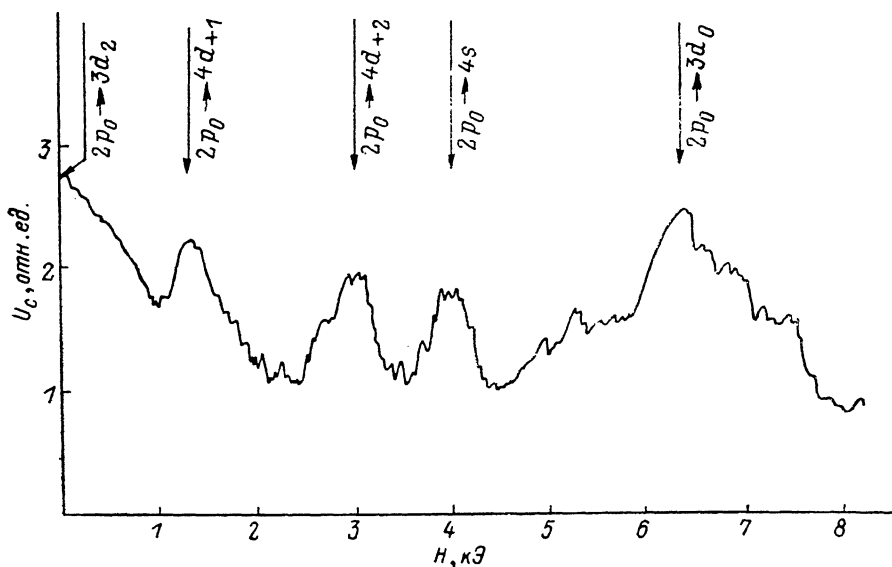


Рис. 1. Спектр фотопроводимости деформированного p-Ge в магнитном поле. Энергия кванта излучения $\hbar\nu = 0.7$ мэВ, $T = 4.8$ К.

нение интенсивности линии при подсветке на частоте перехода $1s \rightarrow 2p_{-1}$, различия энергий линий, наблюдаемых в образцах Ge с В и Al. Так, самая коротковолновая из наблюдаемых нами линий с энергией $\epsilon = 4.66$ мэВ при $H = 0$ [Ge(B)] может быть связана только с переходом $1s \rightarrow 2p_{\pm 1}$. В магнитном поле нами наблюдается лишь нижняя зеемановская компонента этого перехода, верхняя оказывается за пределом рабочего диапазона ЛОВ спектрометра. Значение энергии этой линии при $H = 0$ практически совпадает с разностью энергии понижения, полученной из красной границы фотоэффекта, и энергии уровня $2p_{\pm 1}$, рассчитанной в [3].

Линии, относящиеся к переходам со стартовым $2p_{\pm 1}$ -состоянием, легко выделить из большого числа линий, наблюдаемых по резкому изменению их интенсивности при дополнительной подсветке излучением с энергией квантов, соответствующей переходу $1s \rightarrow 2p_{-1}$. Конечные состояния переходов идентифицированы путем сопоставления экспериментальных значений энергии каждого перехода с рассчитанной по [3] сеткой уровней (табл. 1) с учетом правил отбора для оптических переходов и расщепления линий в магнитном поле. Наконец, переходы, имеющие начальное $2s$ -состояние, также можно выделить, сравнивая энергии соответствующих переходов в образцах Ge с В и Al (отметим, что измерения в Ge(Al) выполнены менее подробно, чем в Ge(B)). К ним относятся, например, линии с энергиями 0.772 мэВ в Ge(B) и 0.847 мэВ в Ge(Al), идентифицированные как переходы $2s \rightarrow 3p_{\pm 1}$. Оставшиеся линии по значению

их энергий при $H=0$ могут быть отнесены лишь к переходам со стартовым $2p_0$ -состоянием.

Из табл. 2 видно, что теоретические и экспериментальные величины энергий всех переходов близки, за исключением переходов, содержащих $2s$ - и $3s$ -состояния. Это естественно, так как состояния s -типа испытывают сильное влияние центральной ячейки. Обычно поправка к энергии возбужденных s -состояний вычисляется из сравнения экспериментальных и теоретических значений энергии основного состояния. Этот приближенный метод, использующий водородные волновые функции для s -состояний, дает неплохие результаты и для сильно анизотропного полупроводника (например, для доноров в Ge [8]). Он был применен нами и в этой работе.

Расчет [8] для энергии $1s$ -состояния дает $\epsilon_{1sT}=4.667$ мэВ. Из эксперимента следует, что для В $\epsilon_{1s}=6.0$ мэВ, а для Al $\epsilon_{1s}=6.5$ мэВ. Таким образом, за счет

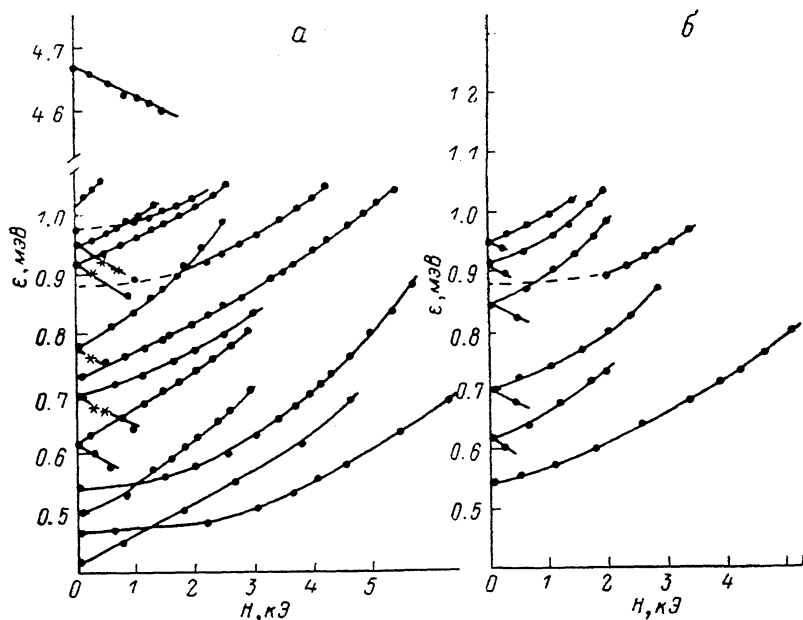


Рис. 2. Зависимость энергии линий фотопроводимости деформированного p -Ge от напряженности магнитного поля H .

a — Ge(B), b — Ge(Al).

коррекции центральной ячейки $\Delta\epsilon_{1sB}^{\text{теор}} = \epsilon_{1s} - \epsilon_{1sT} = 1.3$ мэВ, $\Delta\epsilon_{1sAl} = 1.8$ мэВ. Так как в приближении эффективной массы квадрат волновой функции на ядре $|\psi|^2$ для $2s$ -состояния меньше в 8 раз по сравнению с $|\psi|^2$ для $1s$, а для $3s$ меньше в 27 раз, то $\Delta\epsilon_{2s} = \Delta\epsilon_{1s}/8$ и $\Delta\epsilon_{3s} = \Delta\epsilon_{1s}/27$. Соответственно для В получается $\Delta\epsilon_{2s} = 0.17$ мэВ, $\Delta\epsilon_{3s} = 0.05$ мэВ, а для Al $\Delta\epsilon_{2s} = 0.24$ мэВ, $\Delta\epsilon_{3s} = 0.07$ мэВ. Значения энергий s -состояний с учетом поправок приведены в табл. 1. Учет поправок приводит к хорошему соответствию между экспериментальными и теоретическими значениями энергий переходов, в которых участвуют $2s$ - и $3s$ -состояния.

5. Перейдем теперь к детальному сравнению энергий уровней, которые можно получить из экспериментальных данных, с рассчитанными по [3, 11]. Для получения экспериментальных энергий необходимо привязать значение энергии хотя бы одного уровня к теоретическому. Поскольку рассчитанные по [3] разности энергий p - и d -состояний практически совпадают с энергиями наблюдаемых переходов между этими состояниями, привязка может быть проведена по любому из них. Мы выбрали $2p_0$ -состояние, так как значение его энергии и значение энергии $3p_0$ -состояния, по расчетам [3, 10], очень близки. При рассмотрении серии переходов с $2s$ -состояния удобно привязать к ним энергию $3p_0$ -состояния. Полученные таким образом экспериментальные величины энер-

Т а б л и ц а 1

Энергетический спектр акцепторов
в одноосно деформированном Ge

Наименование уровня	Энергия уровня, мэВ			
	теория		эксперимент	
	[³]	[¹⁰]	B	Al
1s	4.667a		6.00	6.56
2s	1.2160			
	1.382*		1.385	
	1.452**			1.460
2p _{±1}	1.3360	1.45	1.335	1.366
2p ₀	0.8899	0.88	0.889	
3s	0.5650			
	0.614*		0.605	
	0.635**			0.635
3p _{±1}	0.6052	0.64	0.613	0.613
3p ₀	0.4087	0.41	0.410	0.410
3d _{±1}	0.4632		0.462	0.462
3d _{±2}	0.6318		0.636	0.636
3d ₀	0.4025		0.415	0.416
4s	0.3360		0.335	
4p _{±1}	0.3475	0.38	0.350	
4p ₀	0.2239			
4d _{±1}	0.2677		0.267	
4d _{±2}	0.3842		0.383	
4d ₀	0.2259			

Примечание. * Энергия уровня s-типа для B с учетом поправки.

** Энергия уровня s-типа для Al с учетом поправки.

гий уровней сопоставлены с теоретическими по [³, ¹⁰] (табл. 1). Видно хорошее соответствие эксперимента и теории. Теоретические значения энергий 2s- и 3s-состояний приведены с учетом поправки на центральную ячейку. Несмотря на грубость оценки этой поправки, экспериментальные значения энергий уровней 2s и 3s близки к теоретическим.

Полученные данные показывают, что в Ge при предельном давлении F вдоль оси [100] расчет [³], учитывающий только нижнюю отщепленную зону, дает хорошее согласие с экспериментом. В то же время, когда энергия расщепления валентной зоны недостаточно велика, что соответствует случаю F || [111]

Т а б л и ц а 2

Идентификация перехода	Энергия перехода, мэВ		
	эксперимент		теория [³]
	B	Al	
1s—2p _{±1}	4.664		3.331
2s—3p _{±1}	0.772	0.847	0.6108
2s—3p ₀	0.975		0.8073
2s—4p _{±1}	1.0345		0.8685
2p _{±1} —3d _{±2}	0.704	0.7	0.7042
2p _{±1} —3s	0.730	0.7	0.771
2p _{±1} —3d _{±1}	0.873	0.870	0.8728
2p _{±1} —3d ₀	0.920	0.920	0.9335
2p _{±1} —4d _{±2}	0.952		0.9518
2p ₀ —4s	0.554		0.5539
2p ₀ —4d _{±1}	0.622	0.6222	0.6222
2p ₀ —3d _{±1}	0.427		0.4267

в Ge и предельно деформированному Si, расчеты [10, 11] должны давать результаты, более близкие к экспериментальным, чем расчеты [8].

Таким образом, для одноосно деформированного Ge может быть экспериментально получен такой же подробный энергетический спектр, как и для невозмущенной примесной системы. Дальнейшие экспериментальные исследования требуют более подробных и точных расчетов.

Список литературы

- [1] Fualkner R. A. // Phys Rev. 1969. V. 184. N 3. P. 713—721.
- [2] Бейнихес И. Л., Коган Ш. М. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. В. 7. С. 285—301.
- [3] Broeckx J., Clauws P., Vennick I. // J. Phys C: Sol. St. Phys. 1986. V. 19. N 13. P. 511—531.
- [4] Lipari N. O., Baldereski A. // Sol. St. Commun. 1978. V. 25. N 9. P. 665—669.
- [5] Гершензон Е. М., Кагане М. Л., Шадрин Г. А. Радиофизика и исследование свойств вещества. Омск, 1982. С. 127—153.
- [6] Kogan Sh. M., Lifshits T. M. // Phys. St. Sol. (a). 1977. V. 39. N 1. P. 11—39.
- [7] Ramdas A. K., Rodriguez S. // Rep. Progr. Phys. 1981. V. 44. P. 1297—1387.
- [8] Гершензон Е. М., Гольцман Г. Н., Елантьев А. И. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. В. 3. С. 1062—1080.
- [9] Гершензон Е. М., Гольцман Г. Н., Кагане М. Л. // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. В. 4. С. 1466—1479.
- [10] Broeckx J., Vennick J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 12. P. 6165—6168.
- [11] Buezko R. // Nuovo Cimento. 1987. V. 9. N 6. P. 669—689.
- [12] Kazanski A. G., Richards R. L., Haller E. E. // Sol. St. Commun. 1977. V. 24. N 9. P. 603—606.
- [13] Gooke R. A., Nicolas N. J., Stradling R. A., Portal J. C., Askenazy S. // Sol. St. Commun. 1978. V. 26. N 1. P. 11—15.
- [14] Гершензон Е. М., Гольцман Г. Н., Птицина Н. Г., Ригер Е. Р. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. В. 4. С. 1500—1522.
- [15] Hensel J. C., Suzuki K. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 10. P. 4219—4257.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Получена 15.07.1988
Принята к печати 20.03.1989