

Возбужденные состояния ионов халькогенов в германии

© А.Ю. Ушаков, Р.М. Штеренгас, Л.М. Штеренгас, Н.Б. Радчук

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 июля 1997 г. Принята к печати 31 июля 1997 г.)

Исследован энергетический спектр примесей халькогенов в германии методами фотопроводимости, оптического поглощения и фотолюминесценции. Проведена идентификация обнаруженных ранее возбужденных состояний ионов этих примесей. Показано, что наблюдаемые возбужденные состояния ионов теллура Te^+ и селена Se^+ связаны соответственно с Γ - и L -точками зоны Бриллюэна германия.

Халькогены, имея на 2 валентных электрона больше, чем атомы основной решетки, ведут себя в германии как глубокие двухзарядные донорные примеси замещения [1], создающие в запрещенной зоне два уровня, соответствующие нейтральному и однократно положительно заряженному состояниям атома халькогена. Работы по изучению энергетического спектра халькогенов в германии немногочисленны [2–6]. Наибольшее внимание в литературе уделяется основным состояниям этих примесей. Менее изучены их возбужденные состояния, исследование которых безусловно интересно, так как в отличие от глубоких основных к ним применимо приближение эффективной массы. Известны лишь результаты Grimmeiss et. al. [5,6], наблюдавших возбужденные состояния нейтральных атомов серы, селена и теллура в германии. Для однократно положительно заряженных атомов в [5] приводятся данные только для иона селена. Однако, по словам самих же авторов, идентификация состояний была затруднена из-за плохого разрешения структуры в спектре. Нами были впервые обнаружены возбужденные состояния ионов серы, селена и теллура в германии при исследованиях оптическими и фотоэлектрическими методами [7,8]. В дальнейшем путем исследования образцов с различной степенью компенсации было подтверждено, что наблюдавшиеся резонансные пики в спектрах связаны с переходами в возбужденные состояния именно ионов теллура [9], серы и селена [10], а также уточнены энергетические спектры примесных состояний, создаваемых в германии халькогенами. Также была обнаружена фотолюминесценция с участием ионов селена и теллура [11]. В данной работе проведена идентификация возбужденных состояний селена и теллура, обосновывается связь возбужденных состояний этих примесей с различными точками зоны Бриллюэна германия, предлагается объяснение существенно различного вклада в спектры фотопроводимости примесей селена и теллура с учетом всех полученных результатов.

Образцы для исследования были приготовлены перекристаллизацией в вакуумированных ампулах в градиентной печи с последующей быстрой закалкой для предотвращения выделения халькогена в виде электрически неактивных комплексов. Для управления зарядовым состоянием двухзарядной донорной примеси халькогенов в качестве исходного материала применялся гер-

маний p -типа проводимости, легированный мелкой акцепторной примесью галлия в различной концентрации от $7 \cdot 10^{13}$ до $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Контроль электрофизических параметров образцов осуществлялся методом эффекта Холла. Оптические и фотоэлектрические измерения в области энергий $240 \div 500 \text{ мэВ}$ проводились на спектрометре с решеткой 200 штрихов/мм. Для области меньших энергий применялась решетка 50 штрихов/мм. Большинство измерений выполнено при температурах вблизи 54 и 77 К. Фотолюминесценция возбуждалась излучением импульсной ксеноновой лампы.

Наши фотоэлектрические и оптические измерения [7,9] показали, что энергетические зазоры между донорными уровнями, создаваемыми теллуром в запрещенной зоне германия, и дном зоны проводимости составляют 95 и 280 мэВ для атома (Te^0) и иона (Te^+) теллура соответственно, что согласуется с известными данными других авторов [2,5]. Кроме того, в определенном интервале значений степени компенсации k ($k = N_{\text{Ga}}/N_{\text{ch}}$, где N_{Ga} — концентрация галлия, N_{ch} — концентрация халькогена) на фоне обычной примесной фотопроводимости нами был обнаружен максимум фотоэффекта при энергии 375 мэВ. На рис. 1 приведен спектр фотопроводимости образца $\text{Ge}:\text{Te}$ со степенью компенсации $k \simeq 1$ при температуре 77 К. Малая ширина пика, порядка kT на уровне 0.5 от максимума, свидетельствует о том, что эта особенность в спектре обусловлена переходами в возбужденное состояние. Необычность наблюдаемых результатов заключается в том, что переход в возбужденное состояние наблюдается на фоне непрерывного спектра, т. е. происходит при энергиях, больших глубины залегания примесного состояния (280 мэВ), тогда как традиционно возбужденные состояния локализованы в области меньших энергий.

Для анализа природы наблюдаемой особенности были проведены исследования ряда образцов с различной степенью компенсации, т. е. с различными зарядовыми состояниями теллура, и при различных температурах [9]. Снижение температуры откачкой паров азота сопровождалось ростом амплитуды и сужением пика, а также смещением его в область больших энергий, что соответствует отрицательному температурному коэффициенту изменения ширины запрещенной зоны германия. При температуре жидкого азота уровень, соответствующий

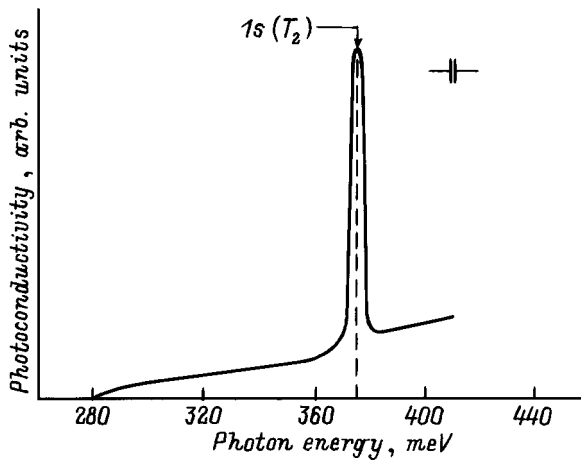


Рис. 1. Спектр фотопроводимости Ge:Te при 77 К, $k \simeq 1$.

ющий нейтральному теллуру Te^0 (с энергией ионизации 95 мэВ), ионизован, и фотопроводимость начинается при энергии 280 мэВ. При снижении температуры ниже 77 К в образцах с малой компенсацией ($k < 0.1$) происходит заполнение верхнего уровня и фотоэффект начинается с энергии 95 мэВ. При степени компенсации $k = 2$ пик отсутствовал при всех температурах, и фотопроводимость начиналась с 450 мэВ, что соответствует переходам из валентной зоны на уровень иона теллура Te^+ . Относительная величина пика оказалась максимальной при степени компенсации $k \simeq 1$ и примерно на порядок превышала уровень фона. Таким образом, амплитуда пика оказывается пропорциональной числу ионов теллура, определяющемуся как степень компенсации, так и изменением температуры.

Спектры оптического поглощения подобны спектральным зависимостям фотопроводимости и имеют максимум при той же энергии 375 мэВ. Рассчитанное из спектра сечение поглощения в области максимума возрастает на порядок и достигает величины $\sim 10^{-15} \text{ см}^2$. Максимальная величина коэффициента поглощения наблюдалась в образцах со степенью компенсации $k \simeq 1$. Совокупность полученных данных позволила сделать вывод о связи наблюдаемой особенности в спектре фотопроводимости с переходами в возбужденное состояние именно ионов теллура.

На рис. 2 показана энергетическая диаграмма состояний примеси теллура в германии. Численные значения приведены для температуры жидкого азота. Так как Te создает в Ge глубокие энергетические уровни, электроны теллура сильно пространственно локализованы. Большая глубина залегания обоих основных энергетических состояний теллура в германии подразумевает сильную локализацию примесных электронов в Γ -пространстве и, соответственно, неопределенность по волновому вектору, что отражено на рисунке пунктирными линиями в пределах всей зоны Бриллюэна германия. Измеренным значениям энергии ионизации Te^+ и энергии перехода

в возбужденное состояние Te^{*+} соответствует уровень, лежащий на фоне зоны проводимости, выше абсолютного минимума, находящегося в L -точке, и ниже на 38 мэВ экстремума в Γ -точке. Разумно предположить, что в возбужденном состоянии электрон иона теллура связан с экстремумом Γ . Электроны из возбужденного состояния с испусканием серии фононов переходят в абсолютный минимум зоны проводимости и дают вклад в фототок. Поскольку коэффициент поглощения для переходов в возбужденное состояние на порядок превосходит величину для "фонового" примесного поглощения, вклад этого процесса в фотопроводимость может быть весьма большим. В результате переход в возбужденное состояние приводит к резкому возрастанию фотоэффекта и на кривой фотопроводимости появляется пик.

Для идентификации возбужденного состояния найденное из эксперимента значение энергии связи сравнивалось с данными теоретического расчета [12], выполненного в приближении эффективной массы для реальной зонной структуры германия. Наилучшее совпадение с данными [12] отмечено для состояния $1s$. В [6,13] обнаружено, что энергии связи состояния $1s$, рассчитанной в приближении эффективной массы, в случае глубоких примесей в Si и Ge соответствует трехкратно вырожденное состояние $1s(T_2)$, образовавшееся в результате расщепления шестикратно (для Si) и четырехкратно (для Ge) вырожденного основного состояния в результате долинно-орбитального взаимодействия. В германии $1s$ -состояние расщепляется на $1s(A_1)$ и $1s(T_2)$ [14], где A_1 и T_2 — неприводимые представления группы тетраэдра T_d , к которой принадлежит решетка германия. Истинно основным, самым глубоким, оказывается при этом невырожденное $1s(A_1)$ -состояние. Переходы

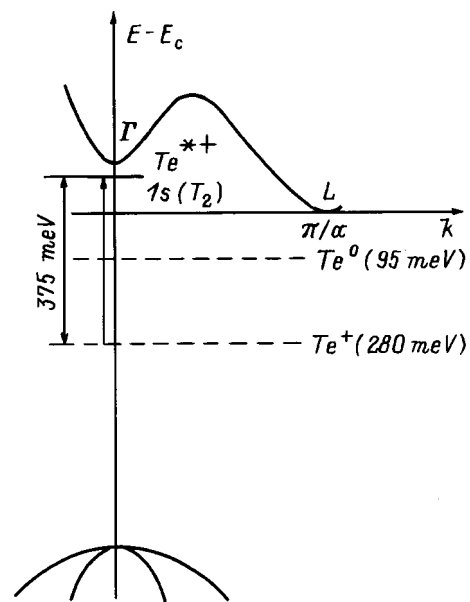


Рис. 2. Энергетическая диаграмма состояний примеси теллура в германии при 77 К. Стрелкой показан переход электрона иона теллура в возбужденное состояние.

между *s*-состояниями запрещены правилами отбора в дипольном приближении. Однако в [6,13] высказываются соображения о том, что для глубоких примесей с сильно пространственно локализованными орбиталями требования правил отбора в дипольном приближении становятся менее жесткими, и определяющими уже оказываются соображения симметрии, которая разрешает оптические переходы типа $ns(A_1) \rightarrow ns(T_2)$.

Исследование примеси Se дало существенно другие результаты. На рис. 3 изображена типичная спектральная зависимость фотопроводимости Ge:Se при 77 К и степени компенсации $k \approx 0.5$. В области энергий 350 ÷ 370 мэВ мы наблюдали резкое снижение фототока на фоне обычного примесного фотоэффекта. В этой области различаются три частично перекрывающиеся спектральные линии шириной порядка kT при энергиях 353, 362 и 368 мэВ, связанные с переходами в возбужденные состояния. Особенность в спектре наблюдается в узком интервале значений степени компенсации и наиболее сильно проявляется при степени компенсации $k \approx 0.5$, т.е. когда в материале одновременно присутствуют атомы (Se^0) и ионы (Se^+) примеси селена. Снижение температуры до 54 К вызывает лишь сужение и смещение линий пропорционально kT . Таким образом, примеси Se и Te дают существенно различный вклад в фотопроводимость. Особенность, связанная с переходом иона теллура в возбужденное состояние, наблюдается на фоне фотопроводимости за счет переходов с уровня Te^+ . В случае селена особенности наблюдаются на фоне переходов электронов с нейтрального атома селена Se^0 и кроме того дают отрицательный вклад в фототок.

В спектрах поглощения Ge:Se обнаруживаются максимумы при тех же энергиях. Сечение поглощения относительно примесного "фона" возрастает на порядок. Коэффициент поглощения в этой области достигает максимального значения при степени компенсации $k \approx 1$.

Совокупность полученных данных свидетельствует в пользу принадлежности наблюдаемых возбужденных состояний именно иону селена Se^+ .

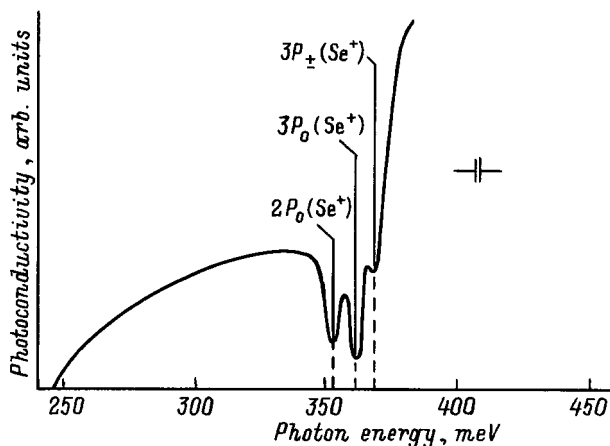


Рис. 3. Спектр фотопроводимости Ge:Se при 77 К, $k \approx 0.5$.

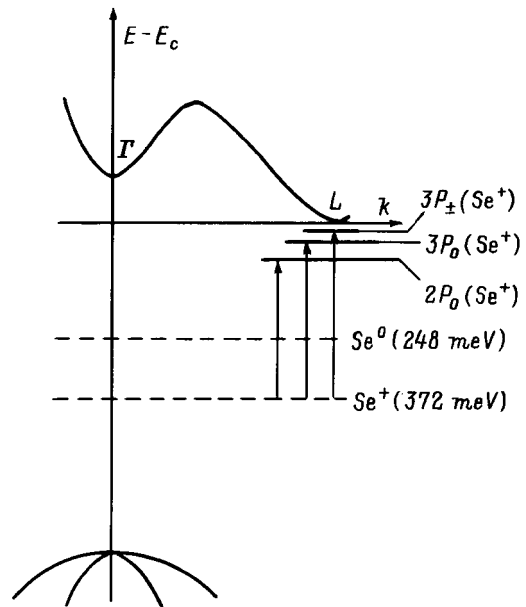


Рис. 4. Энергетическая диаграмма состояний примеси селена в германии при 77 К. Стрелками показаны переходы электронов иона селена в возбужденное состояние.

Энергетический спектр примеси селена в германии в соответствии с нашими результатами изображен на рис. 4. Возбужденные состояния иона селена Se^+ расположены под абсолютным минимумом зоны проводимости Ge в *L*-точке с зазорами 4, 10 и 19 мэВ. Отрицательный вклад в фотопроводимость переходов ионов селена в возбужденные состояния связан с тем, что за счет на порядок большего сечения поглощения такие переходы составляют эффективную конкуренцию примесной фотопроводимости, связанной с переходами с уровня атома селена Se^0 . Энергетический зазор между возбужденными состояниями и зоной проводимости Ge, как следует из наших данных, невелик, и то, что электроны при температуре жидкого азота не забрасываются термически в зону, свидетельствует о малом времени жизни в возбужденных состояниях. В результате возбуждение электрона сопровождается снижением фотоэффекта.

Для идентификации состояний полученные значения энергии сравнивались с теоретическими данными [12]. Малая величина энергетических зазоров между возбужденными состояниями и зоной проводимости Ge допускает применение приближения эффективной массы. Наши результаты находятся в хорошем согласии с данными [12] для состояний $2P_0$, $3P_0$ и $3P_{\pm}$.

Для выяснения возможной связи наблюдаемых особенностей в спектрах с комплексами было исследовано несколько образцов со смешанным легированием теллуrom и селеном в различных процентных соотношениях и с одинаковой степенью компенсации $k \approx 0.8$, при которой проявляются особенности в германии как с примесью теллура (Ge:Te), так и с примесью селена (Ge:Se) [8].

Смешанное легирование привело к простому суммированию вкладов от обеих примесей без образования качественно новых деталей. Относительная величина вкладов элементов спектров, характерных для каждой из примесей, пропорциональна процентному содержанию компонентов. Таким образом, наблюдаемые нами переходы в возбужденные состояния связаны с одиночными халькогенами, и, по-видимому, при применяемой нами технологии выращивания, основанной на введении примеси при перекристаллизации германия с последующей быстрой закалкой, пары халькогенов не образуются.

С целью получения дополнительной информации было предпринято исследование фотолюминесценции [11]. Для этого эксперимента были взяты образцы Ge:Te и Ge:Se со степенью компенсации $k \simeq 1$, соответствующей наибольшей концентрации ионов халькогена. Полученные спектральные зависимости оказались подобны спектрам поглощения, но линии смещены в сторону меньших энергий: порядка 5 мэВ для Te^+ и порядка 37 мэВ для Se^+ . В случае селена наблюдаемый стоксовский сдвиг может быть объяснен участием в переходах в основное состояние оптического междолинного Γ_0 -фонона, имеющего в германии энергию 37.7 мэВ. О большой вероятности участия этого фонона в оптических переходах атомов и ионов селена в германии упоминают и авторы [5]. Такой результат дополнительно объясняет отрицательный вклад возбужденных состояний иона селена Se^+ в фотопроводимость. Электрон с эмиссией оптического фонона за время порядка 10^{-11} с переходит в промежуточное состояние, и вероятность термического заброса в зону проводимости Ge при температуре жидкого азота для него оказывается уже ничтожно малой. Таким образом, фотопереходы при возбуждении ионов селена исключаются.

Различие энергетических спектров примесей халькогенов в германии, проявившееся и при исследовании фотолюминесценции, коррелирует с порядковым номером халькогена в Периодической системе. Селен, имеющий то же число электронных оболочек, что и германий, в отличие от более тяжелого теллура образует существенно иной энергетический спектр возбужденных состояний. Заметим, что энергетический спектр возбужденных состояний иона серы [10] почти идентичен спектру иона селена. Отличие в поведении более легких серы и селена от примеси теллура можно объяснить пространственным смещением относительно элементарной ячейки при переходе в возбужденное состояние ионов селена и серы, в то время как ион теллура с большим ионным радиусом остается в центре ячейки.

Список литературы

- [1] S. Pantelides. *Deep Centers in Semiconductors* (N.-Y., 1986) chapter 1, p. 186.
- [2] W.W. Tyler. *J. Phys. Chem. Sol.*, **8**, 59 (1959).
- [3] S.J. Pearton. *Sol. St. Electron.*, **25**, 499 (1981).
- [4] S.J. Pearton. *Aust. J. Phys.*, **35**, 53 (1982).
- [5] H.G. Grimmeiss, L. Montelius, K. Larsson. *Phys. Rev. B*, **37**, 6916 (1988).
- [6] H.G. Grimmeiss, K. Larsson, L. Montelius. *Sol. St. Commun.*, **54**, 863 (1985).
- [7] Н.Б. Радчук, А.Ю. Ушаков. *ФТП*, **16**, 1855 (1982).
- [8] Н.Б. Радчук, А.Ю. Ушаков. *ФТП*, **19**, 749 (1985).
- [9] Н.Б. Радчук, А.Ю. Ушаков, Р.М. Штеренгас. *ФТП*, **29**, 483 (1995).
- [10] Н.Б. Радчук, А.Ю. Ушаков, Р.М. Штеренгас. *ФТП*, **29**, 754 (1995).
- [11] А.Ю. Ушаков, Р.М. Штеренгас. *Письма ЖТФ*, **21**, 92 (1995).
- [12] R.A. Faulkner. *Phys. Rev.*, **184**, 713 (1969).
- [13] H.G. Grimmeiss, E. Janzen, K. Larsson. *Phys. Rev. B*, **25**, 2627 (1982).
- [14] J.H. Reuszer, P. Fisher. *Phys. Rev.*, **135**, A1125 (1964).

Редактор Л.В. Шаронова

Excited states of chalcogen ions in germanium

A.Ju. Ushakov, R.M. Shterengas, L.M. Shterengas, N.B. Radchuk

St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Energy spectra of chalcogen impurities in germanium have been studied by the photoconductivity, optical absorption and photoluminescence techniques. Earlier found excited states of these impurities have been identified. The observed excited states of tellurium (Te^+) and selenium (Se^+) ions have been shown to be associated with Γ - and L -points of germanium Brillouin zone, respectively.