

# Резонансные состояния примеси галлия в одноосно сжатом германии

Я. Е. Покровский<sup>1)</sup>, Н. А. Хвальковский

*Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 20 июля 2004 г.

Для идентификации оптических переходов, за счет которых в одноосно сжатом германии, легированном галлием, возможно возбуждение длинноволнового стимулированного излучения, исследованы спектры поглощения и фотопроводимости этого материала в широком интервале давлений в направлениях [111] и [001]. Установлено, что некоторые возбужденные состояния примеси галлия при возрастании давления становятся резонансными. Уровни энергии этих состояний достигают зоны легких дырок, затем входят в зону и остаются вблизи ее края, проявляясь в виде широких полос. Особеностей в спектрах у края зоны тяжелых дырок, подтверждающих существование резонансных состояний примеси в этой области энергий, не обнаружено.

PACS: 71.55.Cn

В [1] было обнаружено длинноволновое стимулированное излучение из кристаллов германия, легированного галлием в концентрации  $N \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , изготовленных в виде резонаторов полного внутреннего отражения. Излучение возникало при низких температурах (4.2 К) в сильном (2–4 кВ/см) электрическом поле при одноосном сжатии кристаллов давлением  $P$  (4–10 кбар). В [2] было предположено, что это явление связано с заселением горячими дырками примесных уровней энергии, расщепленных при деформации кристаллов и находящихся в зоне легких дырок. Расчеты [3–5] подтвердили возможность существования таких резонансных состояний вблизи края зоны тяжелых дырок. Последующая интерпретация экспериментальных результатов [6–8] основывалась на существовании у акцепторов в одноосно сжатом германии спектров локальных уровней в запрещенной зоне и резонансных уровней, “привязанных” к краю зоны тяжелых дырок. Однако прямые эксперименты, подтверждающие такую интерпретацию, нам неизвестны.

Похожие состояния известны в кремнии, где в спектрах поглощения [9] и фотопроводимости (PC – photoconductivity) проявляются пики, соответствующие переходам из основного состояния акцепторов III группы  $1S_{3/2}$  в состояния  $2P_{1/2}$  и  $3P_{1/2}$ , связанные с ветвью валентной зоны, отщепленной спинорбитальным взаимодействием. Эти пики смещены в область больших энергий относительно узких линий основной серии  $P_{3/2}$  на величину, близкую к спинорбитальному расщеплению (44 мэВ) и ушире-

ны ( $\approx 0.5$  мэВ) вследствие малого времени жизни. Однако исследование рамановского рассеяния [10] показало, что уровень  $1S_{1/2}$  примеси бора не является резонансным и лежит в запрещенной полосе на расстоянии 23 мэВ от края валентной зоны. Последующий расчет [11] позволил получить близкое положение этого уровня. Наши исследования примесного поглощения и PC одноосно сжатого германия, легированного Ga, показали, что резонансные состояния этой примеси действительно существуют, но их спектр принципиально отличается от предсказанного в [3–5].

Исследовались образцы германия, легированного Ga ( $N \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), размерами  $1 \times 1 \times 10$  или  $2 \times 2 \times 10$  мм, вырезанные в направлениях [111] и [001]. На торцы образцов наносились контакты из сплава GaInSn, жидкого при комнатной температуре. Избыток сплава выдавливался из-под контактов при сжатии образцов между электродами из отожженной меди. Шумы PC образцов с такими контактами определялись флуктуациями фона комнатной температуры. Для исследования поглощения и нормировки спектров PC за образцом размещалось фотосопротивление из германия, легированного Sb ( $N \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Апертура фотоприемника была ограничена коротким тубусом, находившимся в непосредственной близости от образца. Это исключало попадание на приемник излучения, не прошедшего через образец. Образец во вставке погружался в гелиевую ванну (4.2 К) криостата с окнами из плавленого или кристаллического кварца, ограничивавших интенсивность фона. Это позволило многократно увеличить пороговую чувствительность как приемника,

<sup>1)</sup>e-mail: yaep@mail.cplire.ru

так и исследуемых образцов в области энергий фотонов 7—12 и 10—30 мэВ. Спектры исследовались с помощью фурье-спектрометра ЛАФС-1000 с лавсановыми светофильтрами толщиной 12 и 6 мкм.

В спектрах примесного поглощения и фотопроводимости проявляются только разрешенные переходы из заселенных состояний. При низких температурах в германии, легированном Ga, это переходы из низшей ветви  $1S$ -состояния в  $P$ -образные состояния и валентную зону. Спектроскопические исследования поглощения могут дать информацию об энергетическом спектре, ограниченную этими условиями. Однако здесь необходимы образцы с достаточной оптической толщиной, то есть либо значительных размеров, либо с большой концентрацией примеси. При исследовании РС достаточно небольшого поглощения в образце. Но при фотоэлектрических исследованиях РС возникает только при возбуждении дырок в валентную зону или близкие к ней локальные состояния вследствие их фототермической ионизации. Ниже мы приводим результаты, полученные тем из методов, который оказался более эффективным.

На рис.1 приведены спектры поглощения Ge(Ga) при небольших давлениях в направлении [111]. При  $P = 0$  в спектре проявляются линии с энергиями  $h\nu$  (мэВ): A(10.17), B(9.84), C(9.2) и D(8.44). Слабые длинноволновые линии E(8) и F(6.74) не видны на рисунке. Учитывая, что эти линии возникают при возбуждении дырок из основного состояния, мы будем обозначать конечные состояния примеси теми же буквами. Энергию основного состояния примеси Ga в Ge принимают равной 11.32 мэВ [10]. Теория оптического поглощения и фотоионизации акцепторов III группы в германии развита в [11]. При сжатии кристалла основное состояние акцепторной примеси расщепляется на нижнюю,  $1S_{1/2}$ , и верхнюю,  $1S_{3/2}$ , ветви. Состояние C не расщепляется, а состояние D слабо расщепляется при сжатии в направлении [111]. Раздвоение линии D, связанное с расщеплением основного состояния  $1S$ , видно до  $P \approx 1$  кбар. По мере увеличения  $P$  термическая заселенность верхней ветви уменьшается и эта компонента исчезает. От линии C отделяется слабая компонента, сдвигаяющаяся в область меньших энергий [11], а сама компонента C приближается к валентной зоне ( $P \approx 1$  кбар), достигает ее края ( $P \approx 1.2$  кбар) и входит в зону разрешенных энергий ( $P \approx 1.5$  кбар). Видно, что одновременно с уменьшением интенсивности линии C возрастает поглощение на краю зоны легких дырок, а сама линия C превращается в широкую полосу ( $\approx 1$  мэВ) в области непрерывного спектра, амплитуда которой уменьшается с ростом давления.

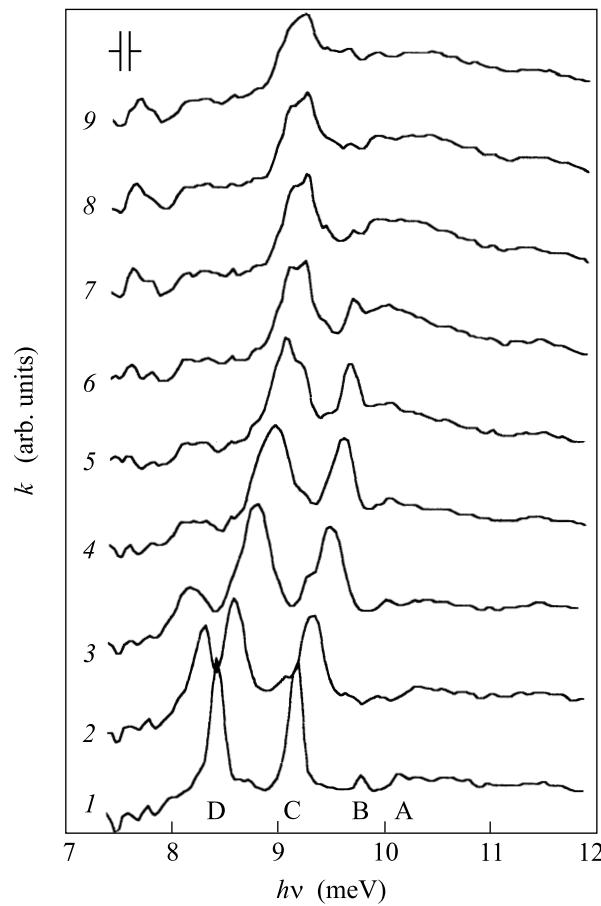


Рис.1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения  $k$  образца германия ( $2 \times 2 \times 10$  мм), легированного галлием в концентрации  $N = 1.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при одноосновном сжатии в направлении [111] давлением  $P$  (кбар): 1 — 0; 2 — 0.23; 3 — 0.47; 4 — 0.7; 5 — 0.93; 6 — 1.16; 7 — 1.4; 8 — 1.6; 9 — 1.86

Последующую эволюцию состояний примеси Ga с ростом давления можно проследить в спектрах РС — пунктиры на рис.2. Видно, что линия D также приближается к зоне легких дырок и стабилизируется у ее края на расстоянии около 0.3 мэВ. С ростом давления она смещается в область меньших энергий из-за уменьшения энергии основного состояния  $1S_{1/2}$ . Полоса, в которую трансформировалась линия C, уширяется при возрастании  $P$  и, наконец, при больших давлениях превращается в ступень в области 9 мэВ. При этом полоса незначительно смещается в глубь зоны легких дырок. При  $P \approx 6$  кбар в спектре РС возникает новая широкая полоса, отмеченная на рис.2 звездочкой. Это может быть связано с расщеплением глубоких состояний E или F, верхние уровни энергии которых достигли края валентной зоны. Из рис.2 видно, что все эти полосы незначительно смещены в глубь зоны легких дырок даже при больших

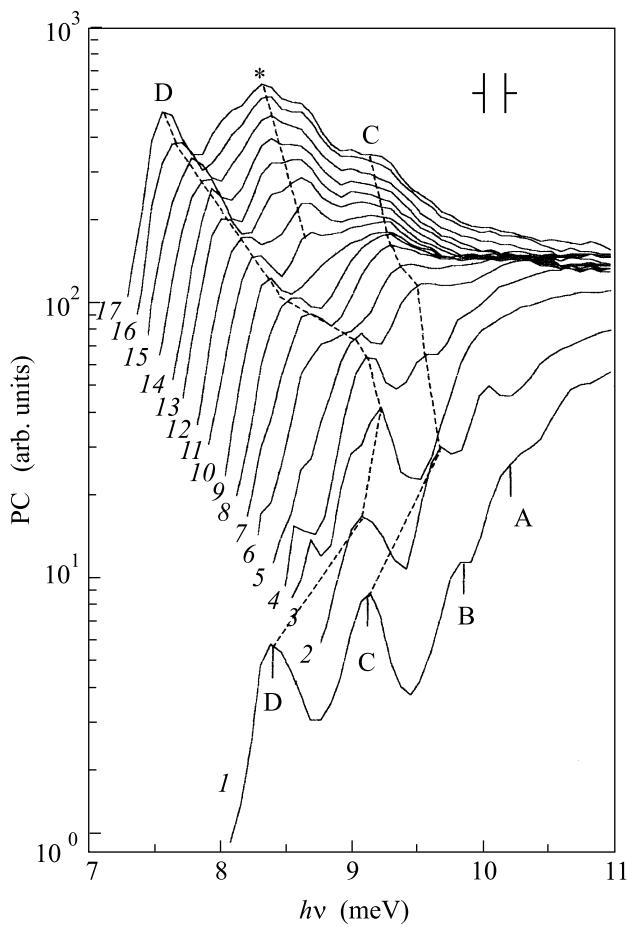


Рис.2. Спектры фотопроводимости (РС) образца Ge(Ga) ( $1 \times 1 \times 10$  мм,  $1.8 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ) [111] ||  $P$  (кбар): 1 – 0; 2 – 0.47; 3 – 0.93; 4 – 1.4; 5 – 1.86; 6 – 2.3; 7 – 2.8; 8 – 3.3; 9 – 3.7; 10 – 4.2; 11 – 4.6; 12 – 5.1; 13 – 5.6; 14 – 6; 15 – 6.5; 16 – 7; 17 – 7.4. Пунктиром отмечены энергии состояний С, D и неидентифицированного состояния (звездочка)

давлениях. Исследование в области 10–30 мэВ показало, что РС монотонно уменьшается с ростом энергии фотонов  $h\nu$  до тех пор, пока эта энергия не станет достаточной для возбуждения в зону тяжелых дырок, после чего РС возрастает. Граница между областями РС, определяющимися легкими и тяжелыми дырками, достаточно четко выражена. Она смещается в область больших энергий пропорционально  $P$ . Никаких локальных особенностей, указывающих на проявление резонансных состояний примеси в этой спектральной области обнаружить не удалось.

Расщепление состояний акцепторных примесей при сжатии германия в направлении [001] более сложное (см. [12] и ссылки там же), и его труднее интерпретировать. Спектры РС при деформации германия в этом направлении представлены на рис.3. Видно,

что при небольших давлениях проявляется ряд пи-

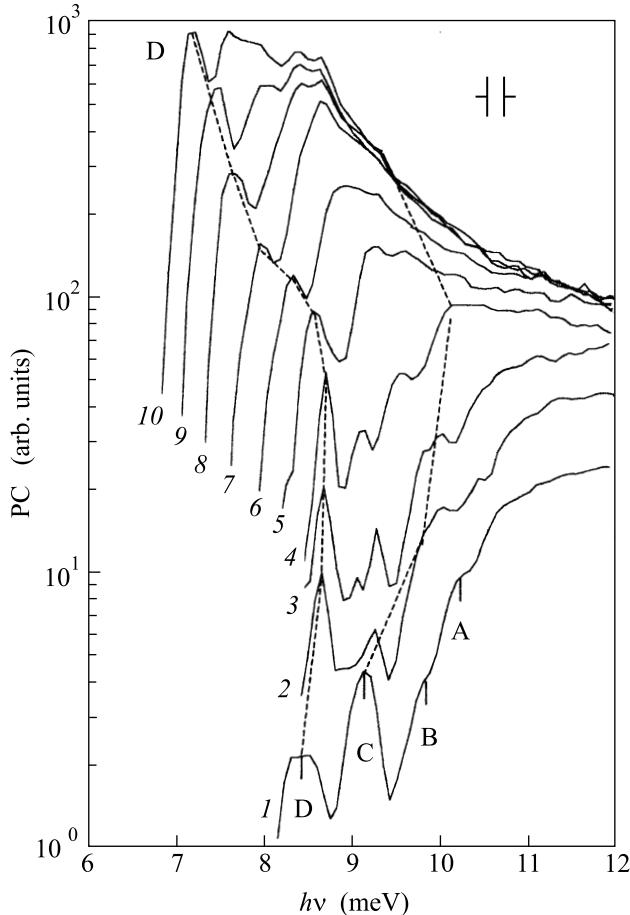


Рис.3. Спектры РС образца Ge(Ga) ( $1 \times 1 \times 10$  мм,  $5 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ) [001] ||  $P$  (кбар): 1 – 0; 2 – 0.93; 3 – 1.4; 4 – 1.86; 5 – 2.3; 6 – 2.8; 7 – 3.3; 8 – 3.7; 9 – 4.2. Пунктиром выделена область энергий, в которой проявляются возбужденные состояния примеси Ga

ков у края непрерывного спектра энергий, которые последовательно входят в зону легких дырок, трансформируясь в широкие полосы. При возрастании  $P$  вне зоны остается лишь одна из компонент состояния D, а все широкие полосы сосредоточены в интервале энергий около 2 мэВ за линией D. Этот интервал ограничен на рис.3 пунктирами. Как и при сжатии в направлении [111], при энергиях фотонов 10–30 мэВ никаких локальных особенностей в спектрах РС обнаружить не удалось. Фотопроводимость монотонно уменьшалась вплоть до проявления РС, обусловленной тяжелыми дырками. Аналогичный результат был получен в [13] при исследовании РС германия, легированного Ga, сжатого в направлении [001]. Хотя в опубликованных спектрах указаны позиции резонансных состояний вблизи края зоны тяжелых ды-

рок, рассчитанные в [5], никаких особенностей в этой области энергий на рисунках не видно. Возможно также, что из-за слишком высокого разрешения в [13] сильная интерференция в образце не позволила проследить эволюцию примесных состояний.

Полученные нами экспериментальные результаты позволяют заключить, что эволюция  $P$ -образных состояний примеси Ga при одноосном сжатии германия в направлениях [111] и [001] аналогична. В области больших давлений, при которых возможно возбуждение стимулированного излучения [1, 2, 6–8], локализованным остается лишь состояние D. Уровни энергии других состояний концентрируются в зоне легких дырок вблизи ее края, где проявляются в виде широких ( $\approx 1$  мэВ) полос. Отсюда следует, что эти состояния являются резонансными, то есть лежат в области непрерывного спектра энергий и вследствие этого имеют малые ( $\approx 10^{-11}$  с) времена жизни. Этот результат противоречит расчетам [3–5]. Еще раз подчеркнем, что спектроскопические исследования дают информацию лишь о поведении  $P$ -образных состояний, в которые в дипольном приближении разрешены оптические переходы из основного состояния акцептора  $1S_{1/2}$ . Нельзя, например, исключить возможность иной эволюции  $S$ -образных состояний. Поэтому вопрос о возможной роли резонансных состояний может быть выяснен при исследовании в идентичных условиях спектров фотопроводимости и поглощения спонтанного и стимулированного излучений. Отметим, что инверсное заселение резонансных состояний вблизи края легких дырок также может приводить к возбуждению стимулированного излучения. О возникновении такого излучения при  $P = 3.9$  кбар в направлении [001] сразу после пробоя примеси Ga и  $h\nu \approx 10$  мэВ сообщалось в [14].

Авторы благодарны В. П. Синису за содействие в проведении экспериментов, И. В. Алтухову, М. С. Кагану и А. Ф. Полупанову за обсуждение результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 04-02-1689) и EOARD (грант # ISTC 2206p).

1. И. В. Алтухов, М. С. Каган, В. П. Синис, Письма в ЖЭТФ **47**, 136 (1988).
2. И. В. Алтухов, М. С. Каган, К. А. Королев и др., ЖЭТФ **101**, 756 (1992).
3. М. А. Одноблюдов, А. А. Пахомов, В. М. Чистяков и др., ФТП **31**, 1180 (1997).
4. М. А. Одноблюдов, А. А. Прокофьев, И. Н. Яссиневич, ЖЭТФ **121**, 692 (2002).
5. В. Я. Аleshkin, В. И. Гавриленко, Д. В. Козлов, ЖЭТФ **120**, 1495 (2001).
6. И. В. Алтухов, М. С. Каган, К. А. Королев и др., Письма в ЖЭТФ **59**, 455 (1994).
7. И. В. Алтухов, М. С. Каган, К. А. Королев и др., ФТП **30**, 1091 (1996).
8. И. В. Алтухов, М. С. Каган, К. А. Королев и др., ЖЭТФ **115**, 89 (1999).
9. A. K. Ramdas and S. Rodrigues, Rep. Progr. Phys. **44**, 1287 (1981).
10. G. B. Wright and A. Mooradian, Phys. Rev. Lett. **18**, 608 (1967).
11. Ш. М. Коган, А. Ф. Полупанов, ЖЭТФ **80**, 394 (1981).
12. R. L. Jones and P. Fiser, Phys. Rev. **B2**, 2016 (1970).
13. V. Y. Aleshkin, A. V. Gavrilchenko, V. I. Gavrilchenko et al., Phys. Stat. Sol. (c)**0**, 680 (2003).
14. Yu. P. Gousev, I. V. Altukhov, E. G. Chirkova et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 757 (1999).