

## МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ДОНОРНОЙ ПРИМЕСИ МЫШЬЯКА В ГЕРМАНИИ

*Я.Е.Покровский, О.И.Смирнова, Н.А.Хвальковский*

*Институт радиотехники и электроники РАН  
103907 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 марта 1995 г.

Показано, что в германии, так же как в алмазе и кремнии, существуют долгоживущие возбужденные состояния примесей. В случае донорной примеси мышьяка долгоживущее возбужденное состояние проявляется в медленной ( $3 \cdot 10^{-5}$  с) релаксации примесной фотопроводимости при микроволновом напряжении смещения.

В серии работ (см., например, [1-3]) было показано, что время релаксации возбуждения ряда примесей в алмазе (бор) и кремнии (доноры V и акцепторы III групп) на много порядков превышает время жизни свободных носителей заряда. При примесном фотовозбуждении этих полупроводников происходит накопление носителей заряда на долгоживущих возбужденных состояниях примесей. При низких температурах и достаточно высокой концентрации примесей это приводит, в частности, к преобладанию прыжковой фотопроводимости с участием возбужденных состояний при постоянном (алмаз [1]) или микроволновом (кремний [2,3]) напряжении смещения. Существование таких долгоживущих возбужденных состояний примесей связано со сложной зонной структурой алмазоподобных полупроводников. Так, спин-орбитальное расщепление валентной зоны приводит к возникновению спектра возбужденных состояний акцепторов, связанных с отщепленной валентной зоной  $\Gamma_7$ . Если спин-орбитальное расщепление невелико, как это имеет место в алмазе (6 мэВ) и кремнии (44 мэВ) [4], то  $1S(\Gamma_7)$ -состояние этого спектра оказывается в запрещенной зоне и является наинизшим возбужденным состоянием акцептора. Оптические и однофононные переходы между этим возбужденным и основными состояниями акцептора запрещены [5]. В германии спин-орбитальное расщепление велико (290 мэВ [4]), поэтому примесные состояния, связанные с зоной  $\Gamma_7$ , попадают в валентную зону [5] и не могут быть долгоживущими. В случае донора ситуация в кремнии и германии аналогична – состояние донора  $1S$  расщеплено долин-орбитальным взаимодействием. В германии этими состояниями являются основное  $1S(\Gamma_1)$  и наинизшее возбужденное  $1S(\Gamma_5)$ , оптические переходы между которыми запрещены [5]. Поэтому следовало ожидать, что состояние  $1S(\Gamma_5)$  окажется долгоживущим. В настоящей работе в результате исследования кинетики примесной фотопроводимости при постоянном и микроволновом напряжениях смещения это заключение подтверждено экспериментально.

При выборе условий эксперимента было учтено, что энергия ионизации доноров в германии существенно меньше, чем в кремнии, а прыжковая проводимость проявляется при меньших концентрациях примесей. Поэтому исследования проводились при более низких температурах и концентрациях примесей, чем в случае кремния. Наиболее подходящей является примесь мышьяка, так как этот донор в германии обладает наибольшей энергией ионизации

(14,18 мэВ) и долин-орбитальным расщеплением (4,24 мэВ) [5]. Поскольку поляризационная прыжковая фотопроводимость в высокочастотном электрическом поле сильно зависит от различия в вероятностях прыжка электрона между основными и возбужденными состояниями [6], для примеси мышьяка такое различие должно быть максимальным, а температурный интервал, в котором преобладает прыжковая фотопроводимость, — достаточно широким.

Исследовался примесный фотоответ образцов германия, легированных мышьяком в концентрациях  $1,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , содержащих компенсирующие акцепторы в концентрациях порядка  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Образцы возбуждались лазерным излучением с длиной волны 3,39 или 10,6 мкм мощностью 1–50 мВт, механически модулированным в диапазоне частот  $f$  0,2–200 кГц. При температуре выше 4,2 К возбуждающее излучение вводилось через 8-миллиметровый волновод, служивший трактом для микроволнового излучения [7]. При более низких температурах использовался оптический криостат, в гелиевую ванну которого погружался волновод с образцом, а фотовозбуждение осуществлялось через окно криостата. Сопряжение результатов проводилось при 4,2 К.

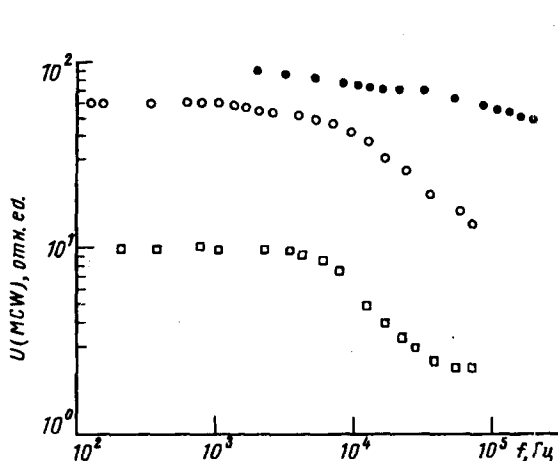


Рис.1

Рис.1. Зависимость микроволнового фотоответа  $U(MCW)$  для образца германия, легированного мышьяком в концентрации  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , при температуре:  $\square$  — 4,2 К,  $\circ$  — 2,2 К; возбуждение излучением:  $\square, \circ$  — 3,39 мкм, 1 мВт;  $\bullet$  — 10,6 мкм, 20 мВт

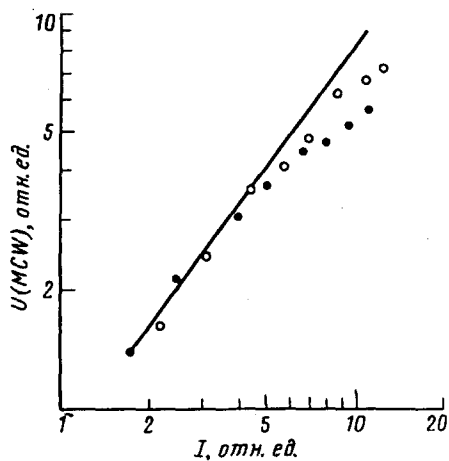


Рис.2

Рис.2. Зависимость квазистационарного фотоответа  $U(MCW)$  от интенсивности возбуждения  $I$  для образца с  $N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при температуре:  $\circ$  — 4,2 К;  $\bullet$  — 2,2 К

На рис.1 приведены зависимости микроволнового фотоответа  $U(MCW)$  от частоты модуляции  $f$  излучения для образца с концентрацией мышьяка  $N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при различных температурах и интенсивности возбуждения. Из рисунка видно, что как при 4,2 К, так и при 2,2 К при малом уровне возбуждения наблюдалась частотная зависимость  $U(MCW)$ , соответствующая времени релаксации  $\tau^* \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ . При увеличении уровня возбуждения частотная зависимость ослаблялась. Для образца с  $N = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  частотная зависимость  $U(MCW)$  отсутствовала при любом уровне возбуждения. При постоянном напряжении смещения зависимость фотоответа  $U(DC)$  от  $f$  отсутствовала для обоих образцов во всем исследованном интервале частот.

На рис.2 приведена зависимость квазистационарного ( $f = 800$  Гц) ответа  $U(MCW)$  от интенсивности фотовозбуждения  $I$  для образца с  $N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Видно, что как при 4,2К, так и при 2,2К эта зависимость линейна при малых интенсивностях и становится сублинейной при возрастании интенсивности выше некоторого предела.  $U(DC)$  линейно зависел от  $I$  во всем исследованном интервале.

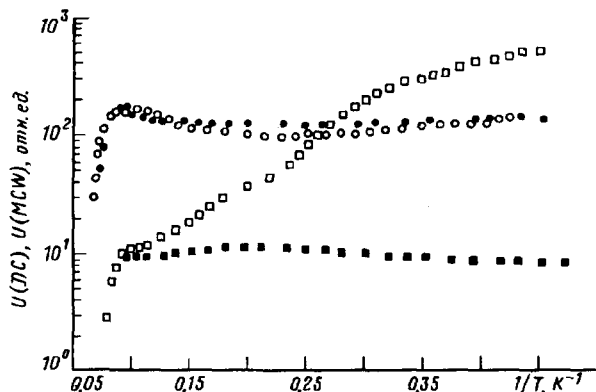


Рис.3. Температурные зависимости квазистационарного фотоответа при постоянном,  $U(DC)$ , и микроволновом,  $U(MCW)$ , напряжениях смещения для образцов с концентрацией мышьяка ( $\text{см}^{-3}$ ):  $\circ, \bullet - 1,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ;  $\square, \blacksquare - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;  $\bullet, \blacksquare - U(DC)$ ;  $\circ, \square - U(MCW)$

На рис.3 приведены температурные зависимости квазистационарного фотоответа при постоянном  $U(DC)$  и микроволновом  $U(MCW)$  напряжениях смещения и малом уровне возбуждения для обоих образцов. Из рисунка видно, что для образца с  $N = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  обе зависимости  $U(MCW)$  и  $U(DC)$  совпадают. Слабая температурная зависимость фотоответа вплоть до начала термической ионизации примеси мышьяка типична для фотопроводимости, обусловленной свободными носителями заряда. Аналогичная температурная зависимость для образца с  $N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  наблюдалась лишь при постоянном напряжении смещения. При микроволновом смещении  $U(MCW)$  возрастала почти на два порядка с понижением температуры  $T$  от 10 до 2,2К.

Приведенные на рис.1–3 зависимости  $U(MCW)$  и  $U(DC)$  от частоты модуляции и интенсивности возбуждающего излучения и температуры для образцов слабо и сильно легированного германия аналогичны зависимостям, установленным в кремнии, и качественно согласуются с моделью высокочастотной прыжковой фотопроводимости [6]. Согласно модели, поляризационная фотопроводимость пропорциональна концентрации троек атомов, состоящих из иона компенсирующей примеси и локализованных вблизи него возбужденного и ионизованного атомов основной примеси, между которыми микроволновым электрическим полем индуцируются прыжковые переходы. Такие тройки возникают при захвате свободных носителей заряда на диполи, состоящие из ионов основной и компенсирующей примесей, и последующего прыжкового дрейфа ионов основной примеси к образовавшимся при захвате заряженным парам. Эффективное формирование троек возможно лишь при достаточно большом времени жизни возбужденных состояний  $\tau^*$ , высокой концентрации основной и компенсирующей примесей и низкой температуре, когда ионы примесей связаны в диполи.

Из рис.1 следует, что время жизни возбужденного состояния примеси мышьяка в германии  $3 \cdot 10^{-5}$  с много больше времени жизни свободных фотоэлектронов, однако оно существенно меньше характерного времени жизни

возбужденных атомов примесей III и V групп в кремнии ( $10^{-3}$  с [2,3]). Поэтому в отличие от кремния [3] в германии фоновое излучение комнатной температуры мало влияло на заселенность возбужденных состояний примеси мышьяка: при экранировании фона холодным фильтром из плавленого кварца  $\tau^*$  не изменялось. Однако при увеличении интенсивности фотовозбуждения время релаксации  $\tau^*$  уменьшалось (рис.1), а зависимость квазистационарного фототовета  $U(MCW)$  становилась и в германии сублинейной (рис.2). Этот эффект естественно объясняется формированием троек практически на всех диполях при достаточно большой интенсивности возбуждения, после чего возрастание  $U(MCW)$  с ростом  $I$  замедляется. С термическим разрушением диполей может быть связано и уменьшение  $U(MCW)$  в сильно легированном образце при повышении температуры (рис.3). Энергия связи диполей при  $N = 10^{16}$  см $^{-3}$  близка к 3эВ, что сравнимо как с величиной долин-орбитального расщепления, так и с энергией ионизации атомов мышьяка в германии. Поэтому вклад диполей может оставаться существенным вплоть до температуры  $\sim 10$  К, при которой начинается интенсивная термическая ионизация основного состояния примеси.

В заключение следует подчеркнуть, что проявление прыжковой фотопроводимости в алмазе, кремнии и германии связано с существованием долгоживущих возбужденных состояний примесей. При этом области концентраций и температур, в которых прыжковая фотопроводимость становится доминирующей, совершенно различны для этих трех алмазоподобных полупроводников. Это определяется как степенью локализации носителей заряда на примесных атомах, так и временем жизни возбужденных состояний. Можно ожидать, что долгоживущие возбужденные состояния примесей характерны для других типов полупроводников со сложной зонной структурой.

- 
1. О.И.Смирнова, З.З.Годик, А.Г.Гонтарь, ФТП 21, 1278 (1987).
  2. Я.Е.Покровский, О.И.Смирнова, Известия АН, сер. физическая 58, 59 (1994).
  3. Ya.E.Pokrovskii, O.I.Smirnova, and N.A.Khvalkovskii, Sol. State Comm. 93, 405 (1995).
  4. И.М.Цидильковский. Зонная структура полупроводников, М.: Наука, 1987.
  5. A.K.Ramdas and S.Rodrigues, Rep. Progr. Phys. 44, 1287 (1981).
  6. Я.Е.Покровский, О.И.Смирнова, ЖЭТФ 103, 1411 (1993).
  7. И.В.Алтухов, Я.Е.Покровский, О.И.Смирнова, В.П.Синис, ФТП 24, 1134 (1990).