

ДОЛГОЖИВУЩЕЕ ВОЗБУЖДЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДОНОРНОЙ ПРИМЕСИ Te В GaP

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

*Институт радиотехники и электроники Российской академии наук
103907, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 июня 1998 г.

Исследованы кинетика фотоответа в постоянном и микроволновом электрических полях и изменение поглощения фонового излучения в GaP, легированном Te ($2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), при примесном возбуждении и температурах 5–50 К. Определено время жизни возбужденного состояния донорной примеси Te ($\sim 10^{-2}$ с). Показано, что представленные результаты согласуются с моделью накопления носителей заряда в долгоживущих возбужденных состояниях примесей в полупроводниках. Проведено сравнение этих результатов с полученными ранее для алмазоподобных полупроводников.

1. ВВЕДЕНИЕ

В серии работ (см. [1] и ссылки там же) было установлено, что в алмазе, кремнии и германии у ряда доноров и акцепторов соответственно V и III групп существуют возбужденные состояния, время жизни носителей заряда τ^* в которых на много порядков превышает время жизни свободных носителей τ . Эти большие времена жизни обусловлены сложной зонной структурой алмазоподобных полупроводников, вызывающей долин-орбитальное или спин-орбитальное расщепление основного состояния доноров и акцепторов. В силу одинаковой четности этих отщепленных низших возбужденных и основного состояний примесей дипольные оптические переходы между ними запрещены, а вероятность многофононных переходов невелика. Накопление носителей на долгоживущих возбужденных состояниях приводит к ряду характерных явлений, в частности, к преобладанию перколяционной прыжковой фотопроводимости при постоянном напряжении смещения (алмаз) или поляризационной прыжковой фотопроводимости в микроволновом электрическом поле (кремний, германий). Следовало ожидать, что долгоживущие возбужденные состояния существуют и в других полупроводниках со сложной зонной структурой. В частности, в непрямозонном полупроводнике типа $A^{III}B^V$ фосфиде галлия основное состояние донорной примеси Te расщеплено за счет долин-орбитального взаимодействия (вставка на рис. 1) и поэтому низшее возбужденное состояние Te, как и в кремнии, должно быть долгоживущим.

Действительно, существованием долгоживущего возбужденного состояния у донорной примеси Te в GaP были недавно объяснены результаты, полученные в [2]. Для возбуждения образцов в [2] был использован импульсный примесный пробой в электрическом поле мощной электромагнитной волны длинноволнового когерентного излучения. После прекращения пробоя с некоторой задержкой (~ 0.5 мкс) возникал фотоответ при

*E-mail: yaep@mail.cplire.ru

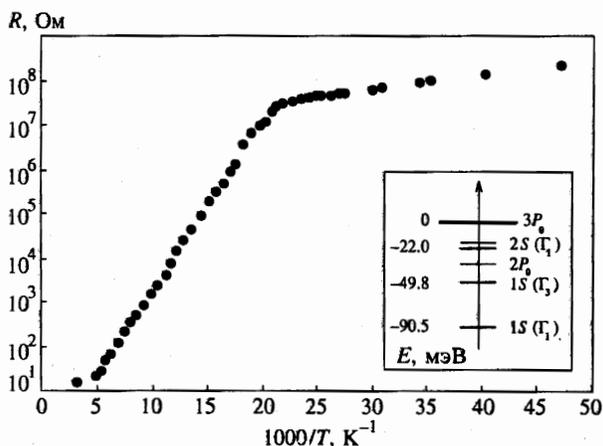


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления R образца GaP, легированного Te. На вставке — энергии основного и некоторых возбужденных состояний донора Te в GaP

постоянном напряжении, постоянная времени релаксации которого возрастала от 10^{-5} до $3 \cdot 10^{-3}$ с при понижении температуры от 150 до 35 К. Наблюдаемые явления были объяснены накоплением электронов в долгоживущем ($\tau^* = 7$ мс) возбужденном состоянии $1S(\Gamma_3)$ примеси Te. Температурную зависимость медленной релаксации фототовета авторы объяснили термическим обменом электронами между долгоживущим и лежащим выше состоянием $2S(\Gamma_1)$, через которое происходят как переходы в основное состояние, так и термический выброс электронов в зону проводимости. Предложенные в [2] кинетические уравнения достаточно хорошо описывают результаты эксперимента при использовании небольшого числа подгоночных параметров. Однако исследование фототовета при постоянном напряжении было возможно только в области относительно высоких температур, поскольку ответ возникал за счет термической ионизации долгоживущего состояния, и поэтому время жизни τ^* в [2] определялось как подгоночный параметр.

В настоящей работе релаксация возбуждения донорной примеси Te в GaP исследована методами фотопроводимости в микроволновом электрическом поле и индуцированного поглощения фонового излучения, использованными нами ранее для доказательства существования долгоживущих возбужденных состояний доноров и акцепторов в алмазоподобных полупроводниках. Это позволило расширить интервал температур до 5 К, не прибегая к экстраполяции, определить время жизни τ^* возбужденного состояния и более подробно изучить его свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовались образцы GaP, легированного Te, вырезанные из пластин толщиной 0.25–0.35 мм. Контакты для исследований при постоянном напряжении изготовлены нами путем испарения и последующего сплавления в вакууме индия [3] и были удовлетворительными во всем температурном интервале. На рис. 1 приведена температурная зависимость сопротивления R одного из образцов. При 300 К $R = 18$ Ом, что с уче-

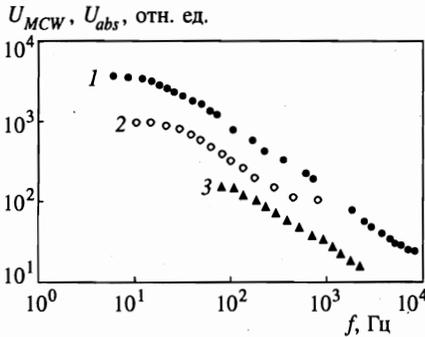


Рис. 2. Зависимость ответа образца GaP, легированного Te, от частоты модуляции возбуждающего излучения f при 5 К: 1 — U_{MCW} ; 2 — U_{abs} при регистрации Si(B); 3 — U_{abs} при регистрации Ge(Hg)

том геометрии образца и подвижности $120 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [4] соответствует концентрации Te $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При понижении температуры значение R экспоненциально возросло с энергией активации 80 мэВ. Это значение достаточно хорошо согласуется с энергией, определенной в [4] по температурной зависимости постоянной Холла для образца с аналогичной концентрацией, но меньше энергии ионизации $E_i = 90 \text{ мэВ}$, определенной из оптических экспериментов [5] (вставка на рис. 1). Концентрация компенсирующей примеси в исследованных образцах ($N_a \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) была определена из высокотемпературного участка зависимости R и сравнения ее с зависимостью для аналогичного образца в [4]. При $T < 35 \text{ К}$ наблюдался участок экспоненциального возрастания сопротивления с энергией активации 7.5 мэВ, не зависящий от интенсивности подсветки фоном комнатной температуры. Сопротивление на этом участке определяется прыжковой проводимостью, а значение энергии активации [6] соответствует $N_d = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $N_a/N_d \ll 1$.

Исследовалась фотопроводимость образцов GaP при постоянном (DC) и микроволновом (MCW) напряжениях смещения. В последнем случае образцы размером $1 \times 0.35 \times 0.03 \text{ см}^3$ перекрывали 8-миллиметровый волновод в пучности электрического поля волны вблизи торца волновода, замкнутого сеткой. Через сетку образцы возбуждались излучением лазера с длиной волны 3.39 мкм мощностью около 5 мВт, модулированным с частотой f . Микроволновое излучение диода Ганна, прошедшее через образец и отраженное от замкнутого торца, через циркулятор попадало на детектор, выделявший компоненту, модулированную с частотой f , пропорциональную фотоответу образца, который регистрировался фазочувствительным нановольтметром.

На рис. 2 представлена зависимость фотоответа U_{MCW} от частоты модуляции f для одного из образцов GaP при 5 К. Видно, что ответ уменьшается почти на три порядка при возрастании f от 8 Гц до 10 кГц. К сожалению, из-за слабого поглощения в тонких образцах исследование кинетики фотопроводимости при больших частотах f оказалось невозможным. Поэтому достичь условий, при которых ответ уже не зависел бы от f и определялся свободными фотоэлектронами, как в кремнии [1], нам не удалось. Частотная зависимость (рис. 2) соответствует релаксации фотоответа с постоянной времени $\tau^* = 8 \text{ мс}$, что практически совпадает со значением, полученным в [2] как подгоночный параметр. Фотопроводимость при постоянном смещении в тех же условиях не зависела от f по крайней мере до 10 кГц.

Зависимости квазистационарных U_{MCW} и U_{DC} фотоответов от температуры для того же образца приведены на рис. 3. Видно, что при низких температурах U_{MCW} превы-

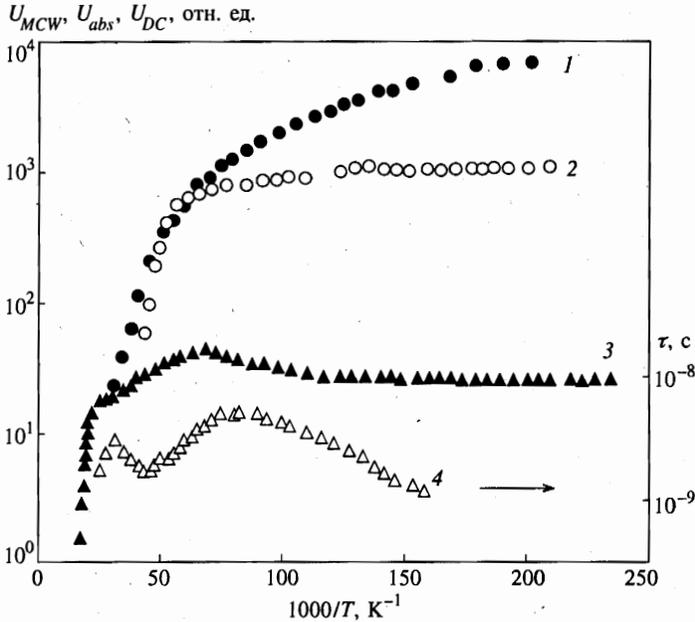


Рис. 3. Температурные зависимости при $f = 12$ Гц: 1 — U_{MCW} ; 2 — U_{abs} , при регистрации Si(B); 3 — U_{DC} ; 4 — время жизни дырок τ в кремнии, легированном В ($N_a = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и Р ($N_d = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$)

шает U_{DC} почти на три порядка. При повышении температуры до 16 К U_{MCW} медленно уменьшается, а затем резко падает и при $T = 35$ К сравнивается с U_{DC} . Температурные зависимости U_{MCW} и U_{DC} для примеси Те в GaP аналогичны таким же зависимостям, полученным для легированных кремния и германия [1]. Эти зависимости связаны с тем, что U_{DC} определяется свободными носителями заряда с малыми временами жизни, в то время как U_{MCW} — поляризационной прыжковой фотопроводимостью, возникающей в результате накопления носителей в долгоживущих возбужденных состояниях примесей [1].

Накопление носителей заряда в долгоживущих возбужденных состояниях в кремнии приводит к появлению полос поглощения в области энергий фотонов, меньших энергий ионизации основного состояния примесей и соответствующих фотоионизации долгоживущих возбужденных состояний [1]. Однако в случае GaP измерения в спектральной области энергий фотонов меньших 90 мэВ затруднены из-за присутствия ряда сильных полос решеточного поглощения [7]. Поэтому мы ограничились исследованием кинетики поглощения фонового излучения комнатной температуры, индуцированного модулированным примесным фотовозбуждением образцов GaP. Как и в [8], образец размещался в криостате, через холодное кремниевое окно которого фоновое излучение проходило через образец и попадало на примесное фотоспротивление, расположенное за образцом. Между образцом и фотоспротивлением размещалась полиэтиленовая пленка, практически полностью поглощавшая модулированное излучение лазера с длиной волны 3.39 мкм, использованное для возбуждения образца. Фотоспротивление регистрировало компоненту фонового излучения, модулированную вследствие изменения поглощения, вызванного перераспределением носителей заряда между основным и

возбужденными состояниями примеси Те при фотовозбуждении. Для регистрации поглощения, связанного с ионизацией возбужденного состояния примеси Те (~ 50 мэВ), использовалось фотоспротивление из кремния, легированного бором Si(B), чувствительного в области 45–100 мэВ. Регистрация поглощения, обусловленного ионизацией основного состояния (90 мэВ), осуществлялась фотоспротивлением из германия, легированного ртутью Ge(Hg) с длинноволновой границей 90 мэВ.

На рис. 2 приведены зависимости ответа фотоспротивлений U_{abs} от частоты модуляции возбуждающего излучения f . Видно, что ответы, вызванные индуцированным поглощением фона, уменьшаются с увеличением f , т. е. также определяются длинновременными процессами. Ответ Ge(Hg) был в фазе, в то время как ответ Si(B) — в противофазе с возбуждающим излучением. Отсюда следует, что фотовозбуждение приводит к возрастанию заселенности возбужденного состояния и уменьшению заселенности основного. К сожалению, несмотря на очень высокую чувствительность фотоспротивления Ge(Hg), нам не удалось надежно регистрировать фотоответ как в области высоких f из-за малой величины сигнала, так и в области низких f вследствие проявления шумов типа $1/f$. Поэтому мы воздерживаемся от оценки времени релаксации этого ответа. Благодаря большей интенсивности фона в длинноволновой области спектра ответ фотоспротивления Si(B) регистрировался достаточно уверенно. Время его релаксации, оцененное из рис. 2 (5 мс), близко к времени релаксации U_{MCW} .

На рис. 3 приведена температурная зависимость величины U_{abs} индуцированного поглощения при $f = 12$ Гц, нормированная на чувствительность фотоспротивления Si(B). Видно, что величина этого поглощения практически не зависит от температуры вплоть до 16 К. Это та же температура, при которой начинается быстрый спад U_{MCW} .

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При интерпретации мы будем основываться на ряде результатов, полученных при исследовании алмазоподобных полупроводников [1], в том числе и на модели поляризованной прыжковой фотопроводимости в микроволновом электрическом поле [9].

В легированном и компенсированном полупроводнике поляризационная проводимость в микроволновом электрическом поле возникает вследствие изменения дипольного момента пар ионизованных атомов основной и компенсирующей примесей, индуцированного этим полем. Она может на много порядков превышать проводимость при постоянном напряжении [10]. При примесном возбуждении поляризационная фотопроводимость возникает за счет прыжков неравновесных носителей заряда между возбужденными атомами с большими орбитальными и ионизованными атомами основной примеси. Время релаксации поляризационной фотопроводимости определяется временем жизни возбужденных состояний примеси τ^* [9]. Из рис. 2 следует, что для примеси Те в GaP при 5 К это время τ^* составляет 8 мс.

В наших экспериментах частота микроволнового поля (40 ГГц) столь велика, что вклад в фотопроводимость могут давать лишь комплексы ионизованных и возбужденных атомов, расстояния между которыми минимальны. В [9] показано, что такие активные комплексы, состоящие из ионов основной и компенсирующей примесей и возбужденного примесного атома, формируются в результате захвата свободных носителей на диполи, состоящие из ионов основной и компенсирующей примесей, и прыжкового дрейфа изолированных ионов основной примеси к диполям. Термическое разрушение

диполей приводит к уменьшению значений U_{MCW} в относительно слабо компенсированных полупроводниках при повышении температуры

Приведенные на рис. 3 температурные зависимости U_{MCW} и U_{DC} при квазистационарном фотовозбуждении GaP аналогичны полученным для кремния и германия [1]. Уменьшение ответа в микроволновом поле при повышении температуры естественно связать с термическим разрушением диполей. При более высоких температурах происходит быстрый спад U_{MCW} вследствие термического опустошения долгоживущих возбужденных состояний.

Температурная зависимость U_{DC} определяется временем жизни свободных электронов τ . При $T < 10$ К U_{DC} практически не зависит от температуры, так как τ здесь определяется временем энергетической релаксации электронов. При $T > 45$ К происходит быстрый спад U_{DC} вследствие термической ионизации основного состояния примеси Те. В промежуточной области температур наблюдается область возрастания $U_{DC} \propto \tau$ при понижении T . Именно в этой области температур за счет фотовозбуждения происходит заселение долгоживущего состояния Те, термическая ионизация которого приводит к увеличению времени жизни свободных электронов τ . Это заключение подтверждают результаты, полученные нами ранее при непосредственном исследовании температурной зависимости τ в кремнии, легированном В и компенсированном Р. Величина τ измерялась по сдвигу фазы ответа U_{MCW} и возбуждающего излучения [11]. Зависимость τ от температуры для одного из образцов кремния представлена на рис. 3. Видно, что τ возрастает в области температур 22–14 К, в которой происходит заселение долгоживущего возбужденного состояния примеси бора в кремнии [1].

Кинетика и температурная зависимость поглощения фонового излучения, индуцированного модулированным фотовозбуждением, согласуются с заключением о накоплении неравновесных электронов в долгоживущем возбужденном состоянии примеси Те в GaP. При $T < 16$ К поглощение (рис. 3) практически не зависит от температуры, так как скорость переходов электронов из возбужденного состояния в основное превышает скорость термического опустошения возбужденного состояния и концентрация возбужденных примесных атомов не зависит от T . Резкий спад U_{abs} происходит в той же области температур, что и спад сигнала U_{MCW} вследствие термического опустошения возбужденного состояния. Отметим, что величина индуцированного поглощения определяется полной концентрацией возбужденных примесных атомов, независимо от того, являются ли эти атомы изолированными или локализованы вблизи компенсирующих ионов.

В [1] на примере кремния было установлено, что время релаксации сигнала U_{MCW} определяется временем жизни возбужденного состояния и зависит от химической природы не только основной, но и компенсирующей примеси, ионы которой входят в состав активных комплексов, и поэтому может отличаться от времени жизни изолированных возбужденных атомов. Поэтому кинетика релаксации ответов U_{MCW} и U_{abc} может различаться. Действительно, U_{abs} имеет несколько меньшее время релаксации, чем U_{MCW} (рис.2). Это различие может быть связано с тем, что в GaP, как и в кремнии, проявляется влияние соседства компенсирующей примеси на время жизни возбужденных примесных атомов.

Как уже отмечалось, в коротковолновой области поглощения фонового излучения наблюдался сигнал U_{abs} , который мы связываем с опустошением основного состояния примеси Те (рис. 2). Медленная релаксация этого сигнала ($\tau \geq 2$ мс) не может быть связана с люминесценцией, о которой сообщалось в [2]. Временные зависимости

интенсивности сигнала люминесценции и возбуждающего импульса в [2] идентичны. Поэтому возможно, что сигнал обусловлен не люминесценцией, а опустошением основного состояния Te во время ионизации примеси Te мощным коротким (~ 0.25 мкс) импульсом и увеличением вследствие этого пропуска фонового излучения, которое регистрировалось фотоприемником.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим, что проведенное исследование глубокого долгоживущего возбужденного состояния примеси Te в GaP подтверждает сделанное в [1] заключение о том, что такие состояния существуют в широком классе полупроводников со сложной зонной структурой. При этом проявление долгоживущих состояний примесей возможно для разных полупроводников в различных диапазонах температур, концентраций основных и компенсирующих примесей и при различном характере равновесной проводимости.

Авторы благодарны С. Д. Ганичеву за предоставленные образцы GaP. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16243) и Программы поддержки ведущих научных школ России (грант № 96-15-96701).

Литература

1. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Н. А. Хвальковский, ЖЭТФ 112, 221 (1997).
2. S. D. Ganichev, E. Zepezauer, W. Raab, I. N. Yassievich, and W. Prettl, Phys. Rev. B 55, 9243 (1997).
3. Ю. А. Гольберг, Е. А. Поссе, Б. В. Царенков, ФТП 20, 1510 (1986).
4. H. C. Montgomery, J. Appl. Phys. 39, 2002 (1968).
5. W. Scott, J. Appl. Phys. 50, 472 (1979).
6. И. Шкловский, И. Я. Янчев, ФТП 6, 1616 (1972).
7. A. Kleinman and W. G. Spitzer, Phys. Rev. 118, 110 (1960).
8. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Письма в ЖЭТФ 54, 100 (1991).
9. Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, ЖЭТФ 103, 1411 (1993).
10. M. Pollak and T. M. Geballe, Phys. Rev. 122, 1742 (1961).
11. И. В. Алтухов, Я. Е. Покровский, В. П. Синис, О. И. Смирнова, ФТП 24, 1134 (1990).