

УДК 621.315.592

**ТЕМПЕРАТУРНОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ
ИЗЛУЧЕНИЯ ЭКСИТОНОВ,
СВЯЗАННЫХ НА НЕЙТРАЛЬНЫХ ПРИМЕСНЫХ АТОМАХ
ЭЛЕМЕНТОВ III И V ГРУПП
В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ**

А. С. Каминский, А. Н. Сафонов

Температурное уширение полос излучения экситонов, связанных на донорах, объяснено взаимодействием с акустическими колебаниями решетки, а экситонов, связанных на акцепторах, — флуктуациями потенциала центральной ячейки. Обнаружена корреляция между уширением линий примесного ИК поглощения и уширением линий излучения связанных экситонов.

В [1] изложены результаты исследования долин-орбитального расщепления термов экситонов, связанных на мелких акцепторных центрах в кремнии. Там же отмечалось, что при повышении температуры образцов бесфононные (БФ) полосы рекомбинационного излучения (РИ) экситонов, связанных на примесных центрах элементов III и V групп, заметно уширяются и становятся бесструктурными. Причина этого уширения осталась невыясненной. В настоящей работе это явление рассматривается более подробно.

Нами исследовались образцы монокристаллического кремния с примесью бора, алюминия, галлия, индия, фосфора, мышьяка и висмута, полученные методом бестигельной зонной плавки. Образцы изготавливались в виде прямоугольных параллелепипедов с размерами $4 \times 4 \times 25$ мм и при измерениях помещались в жидкий либо газообразный гелий. Их температура могла плавно изменяться от 2 до 60 К и измерялась откалиброванным по газовому термометру термосопротивлением, которое размещалось в пазу, заполненном вакуумной замазкой, на верхней грани образца. Такое размещение термосопротивления уменьшает его контакт с гелием и приближает его температуру к температуре образца. Анализировалось РИ, рождающееся в области образца, свободной от механических напряжений (приблизительно 5—7 мм от термосопротивления). Возбуждение образцов производилось излучением аргонового лазера ЛГ-106М-1. Аппаратура для регистрации и спектрального анализа РИ описана в [1]. Приведенные в настоящей работе спектры РИ получены при спектральном разрешении, недостаточном для выявления некоторых деталей спектрального распределения РИ. Поэтому, когда это необходимо, мы будем использовать результаты работ [1, 2], где эти же спектры приведены с более высоким разрешением.

На рис. 1, *a—e* представлены БФ полосы излучения экситонов, связанных на нейтральных акцепторах, характерные для низких (1) и высоких (2, 3) температур. В области низких температур ($T=2\div 6$ К) структура спектров остается практически неизменной. Здесь необходимо заметить, что линии излучения экситонов, связанных на акцепторных центрах, изначально (при $T \sim 2$ К) уширены [1, 2], причем величина этого нетемпературного уширения тем больше, чем больше энергия связи экситона на

акцепторе. Это уширение не связано с несовершенством кристаллов, так как линии излучения экситонов, связанных на донорах в этих же кристаллах, не уширены. Не является оно и концентрационным, ибо при увеличении концентрации акцепторов вплоть до 10^{18} см $^{-3}$ форма полос остается неизменной. При повышении температуры образцов (при $T > 10$ К) тонкая структура БФ полос РИ, обусловленная взаимодействием носителей заряда между собой и с полем центральной ячейки, исчезает, а их ширина на полувысоте (δE) увеличивается. В области низких температур ширина линий РИ экситонов, связанных на донорах, значительно меньше, чем в случае с акцепторами. При повышении температуры ширина линий излучения экситонов, связанных на донорах, также увеличивается (см. вставку к рис. 2). Одновременно с увеличением δE при повышении температуры происходит смещение в длинноволновую часть спектра максимумов полос РИ экситонов, связанных как на донорах, так и на акцепторах. Исключением является полоса излучения экситонов, связанных на примесных атомах галлия. Максимум этой полосы практически не изменяет своего положения.

Полученные нами зависимости величины смещения максимумов полос РИ (ΔE) и ширины полос на полувысоте δE от температуры показаны на рис. 2, 3. Из рис. 2 следует, что зависимости ΔE от T для всех исследованных нами доноров совпадают между собой. В случае же акцепторов эти зависимости различны для разных акцепторов. На рис. 2, 3 не при-

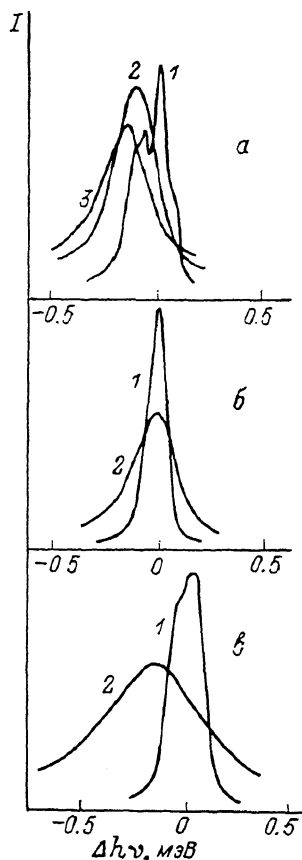


Рис. 1. Спектры БФ полос рекомбинационного излучения экситонов, связанных на атомах III группы в кремнии, записанные при спектральном разрешении 40 мкэВ.

a — Si: B, $n_B = 10^{16}$ см $^{-3}$. 1 — $T = 4.2$, 2 — 22.8, 3 — 28 К;
 б — Si: Ga, $n_{Ga} = 2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. 1 — $T = 4.2$, 2 — 12.3 К; в —
 Si: In, $n_{In} = 10^{18}$ см $^{-3}$. 1 — $T = 4.2$, 2 — 19.5 К.

ведены зависимости ΔE и δE от T для экситонов, связанных на атомах бора, из-за неопределенности, возникающей при определении ΔE и δE . Эта неопределенность связана с тем, что полоса излучения экситонов, связанных на атомах бора, имеет сложную структуру (рис. 1). Можно только сказать, что зависимости ΔE и δE от T для экситонов, связанных на атомах бора, сильно отличаются от аналогичных зависимостей для экситонов, связанных на атомах индия и галлия, и близки к зависимостям этих величин от температуры для экситонов, связанных на донорах. Далее основное внимание будет уделяться температурному уширению бесфононных линий РИ связанных экситонов. Из рис. 3 видно, что БФ линии РИ, относящиеся к различным донорам, уширяются приблизительно одинаково (включая и висмут, для которого зависимость δE от T не приведена на рис. 3, так как его линия РИ при $T = 4.2$ К заметно уширена $\delta E \sim 100$ мкэВ из-за механических напряжений, создаваемых остаточным кислородом). Для экситонов, связанных на акцепторах, зависимости δE от T для разных акцепторов различны. Как видно из рис. 1, а и 3, для экситонов, связанных на примесных атомах галлия и индия, δE увеличивается с ростом температуры значительно быстрее, чем для экситонов, связанных на боре или на донорных центрах.

Перейдем теперь к интерпретации изложенных выше результатов. Причиной уширения БФ линий РИ могут быть 1) конечное время жизни основного состояния связанного экситона, 2) температурные флуктуации тензора деформации, 3) флуктуации потенциала, создаваемого центральной ячейкой, и т. д.

1. Механизм уширения, обусловленный конечным временем жизни основного состояния связанного экситона τ , по-видимому, не дает существенного вклада в наблюдаемое уширение линий. С помощью этого механизма, которому соответствует лоренцева форма линий с шириной на полувысоте $\delta E = \hbar/\tau$, трудно объяснить наблюдаемые зависимости ΔE и δE от T . Во-первых, α — БФ полоса РИ экситонов, связанных на примесных атомах индия, уширяется сильнее, чем α — БФ полоса экситонов, связанных на атомах галлия, тогда как в случае индия для перехода

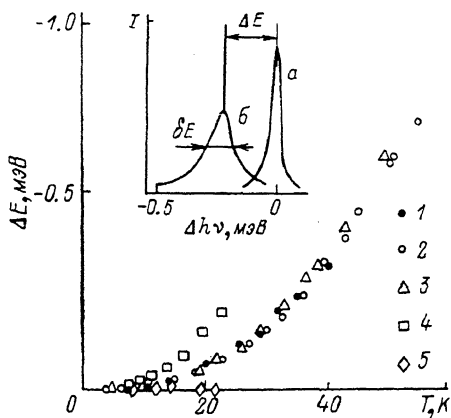


Рис. 2. Зависимость величины смещения максимумов бесфононных полос излучения ΔE связанных экситонов в кремнии от температуры.

1 — Si : P, 2 — Si : As, 3 — Si : Bi, 4 — Si : In, 5 — Si : Ga. На вставке — спектры БФ компоненты излучения экситонов, связанных на атомах мышьяка в кремнии. $T = 4.2$ (a) и 34 K (b), спектральное разрешение 40 мкэВ.

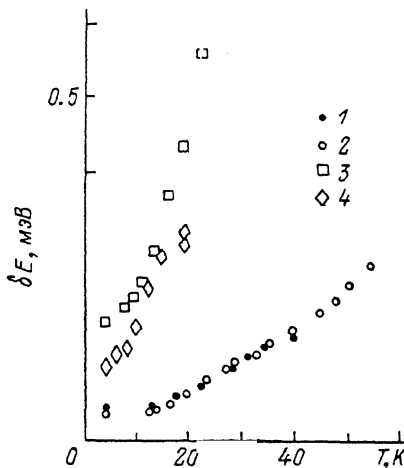


Рис. 3. Зависимость ширины на полувысоте δE БФ полос излучения связанных экситонов в кремнии от температуры.

1 — Si : P, 2 — Si : As, 3 — Si : In, 4 — Si : Ga.

экситона в возбужденное состояние или в экситонную зону требуется приблизительно вдвое большая энергия. Во-вторых, наблюдается резкое отличие зависимостей ΔE от T для примесных атомов индия, галлия и доноров. В-третьих, в случае доноров вместо экспоненциальной зависимости δE от T и лоренцевой формы линии РИ имеет место приблизительно линейная зависимость δE от T в интервале температур 10—50 K и несимметричная форма линии РИ. Отметим также, что в случае экситонов, связанных на донорах, не вызывало дополнительного уширения и искусственно созданное возбужденное состояние связанного экситона с энергией ~ 1 мэВ. Состояние создавалось в результате одноосного сжатия образца в направлении [111].

2. Вызываемые низкочастотными акустическими колебаниями решетки флуктуации тензора деформации должны приводить к расщеплению электронных и дырочных состояний и уширению линий излучения связанных экситонов. В этом случае уширение линий РИ экситонов, связанных на донорах, будет определяться константами деформационного потенциала валентной зоны, а экситонов, связанных на акцепторах, — зоны проводимости [1]. Последние приблизительно в 1.5—2 раза больше, однако этого явно недостаточно для того, чтобы объяснить наблюдаемое (рис. 3) сильное различие в уширении линий РИ экситонов, связанных на донорах и акцепторах. При этом, учитывая, что константы деформационного по-

тенциала мало отличаются для различных акцепторов, трудно понять сильное отличие в поведении ΔE и δE от T для различных акцепторов. В то же время рассматриваемый механизм позволяет понять полученные зависимости ΔE и δE от T для экситонов, связанных на донорах. То, что эти зависимости практически одинаковы для всех доноров, естественно, так как константы деформационного потенциала связанных на донорах экситонов слабо отличаются друг от друга. Наблюдаемые зависимости δE от T , которые в интервале 10—50 К близки к линейной, удовлетворительно согласуются с зависимостью от T амплитуды длинноволновых акустических колебаний, имеющих $|k| \sim 2\pi/a_B$ (a_B — боровский радиус экситона) и энергию ~ 1.5 мэВ и дающих основной вклад в уширение [3].

3. Наблюдаемые различия в зависимостях ΔE и δE от T в случае акцепторов и доноров можно объяснить следующим образом. Известно, что доноры и акцепторы имеют различную степень вырождения основного состояния. У донора (если не учитывать спинового вырождения) оно не вырождено, у акцептора вырождено четырехкратно. Следовательно, согласно теореме Яна—Теллера, равновесному состоянию акцептора будет соответствовать, вообще говоря, несколько ядерных конфигураций с акцептором, смещенным из узла идеальной решетки. Такие смещения должны сопровождаться расщеплением дырочных уровней и уширением линий РИ и линий ИК поглощения. При этом следует ожидать, что величина смещения акцептора и уширение линий будет тем больше, чем больше энергия связи дырки на акцепторе. В спектрах РИ действительно наблюдается нетемпературное уширение α — БФ полос экситонов, связанных на акцепторах, и увеличение этого уширения при переходе к более глубоким акцепторам. В случае доноров такое уширение отсутствует. Стоит подчеркнуть, что вследствие эффекта Яна—Теллера происходит размягчение валентных связей и дисторсия акцепторов может быть усилена механическими напряжениями и дефектами, которые всегда присутствуют в кристалле.

Далее, при повышении температуры, примесные центры начинают раскачиваться относительно соседних атомов, что должно приводить к флуктуациям потенциала центральной ячейки и, следовательно, к уширению линий РИ. В случае акцепторов из-за размягчения валентных связей амплитуда таких квазилокальных низкочастотных колебаний должна сильно увеличиться. Этот эффект должен быть тем больше, чем больше энергия связи дырки на акцепторе. Тот факт, что α — БФ полосы, относящиеся к различным акцепторам, изменяют свое положение по-разному, мы связываем с индивидуальностью квазилокальных колебаний и с тем, что зависимость энергии рассматриваемых состояний от амплитуды этих колебаний может носить сильно нелинейный характер и быть различной для различных акцепторов.

В заключение отметим, что приведенные в работах [4–6] данные по ИК поглощению в кремнии качественно подтверждают изложенные выше рассуждения. Ширины линий ИК поглощения, обусловленных переходами носителей из основного состояния в возбужденные, возрастают при переходе от бора к индию и значительно больше для акцепторов, чем для доноров. И если сравнить спектры поглощения, записанные при 5 и 10 К и показанные в [5, 6], то видно заметное температурное уширение линий поглощения.

Мы благодарны Я. Е. Покровскому за ряд ценных советов и содействие при выполнении работы, а также А. М. Когану за подробное обсуждение полученных результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Горбунов М. В., Каминский А. С., Сафонов А. Н. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 2. С. 247—257.
[2] Карасюк В. А., Покровский Я. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 11. С. 537—539.

- [3] Lax M., Burstein E. // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 592—602.
[4] Jagannath C., Grabowski Z. W., Ramdas A. K. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23.
N 5. P. 2082—2098.
[5] Fischer D. W., Rome J. J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 8. P. 4826—4832.
[6] Rome J. J., Spry R. J., Chandler T. C., Brown G. J. // Phys. Rev. B. 1982.
V. 25. N 6. P. 3615—3618.

Институт радиотехники
и электроники АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
18 июля 1988 г.
В окончательной редакции
4 января 1989 г.
