

Поглощение и излучение в терагерцовом диапазоне частот при фотоионизации акцепторов в одноосно-деформированном кремнии

© Р.Х. Жукавин⁺, К.А. Ковалевский⁺, М.Л. Орлов⁺, В.В. Цыпленков⁺, Н.-В. Hübers*[▲],
N. Dessmann[▲], Д.В. Козлов⁺, В.Н. Шагин[▼]

⁺ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603087 Нижегородская обл., Россия

* DLR Institute of Optical Sensor Systems,
12489 Berlin, Germany

[▲] Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik,
12489 Berlin, Germany

[▼] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: zhur@ipmras.ru

(Получена 27 апреля 2016 г. Принята к печати 10 мая 2016 г.)

Представлены данные экспериментальных исследований по наблюдению спонтанного излучения и модуляции поглощения в кремнии, легированном бором при возбуждении излучением CO₂-лазера, в зависимости от величины приложенного давления вдоль кристаллографических направлений [001] и [011]. В качестве зондирующего использовалось излучение комнатной температуры. Показано, что приложение малых давлений (до 0.5 кбар) приводит к уменьшению потерь в терагерцовом спектре частот на величину порядка 20%. Основной вклад в модуляцию поглощения вызван A⁺-центрами при малых и нулевых давлениях и межподзонными переходами при увеличении давления, что может быть минимизировано использованием компенсированных образцов.

1. Введение

Поиск различных активных сред для терагерцовых приложений является важным направлением в физике полупроводников уже достаточно долгое время. Среди полупроводниковых источников терагерцового излучения, использующих инверсионный механизм, можно выделить лазеры на основе *p*-Ge [1], лазеры на основе *n*-Si [2], а также квантово-каскадные лазеры на основе GaAs соединений [3]. Несмотря на успех последних, интерес к кремниевым лазерам остается, что, в частности, объясняется относительной простотой изготовления, стабильной частотой, определяемой положением энергетических уровней кулоновского центра в кремнии, а также возможностью использования в перспективных схемах с примесными атомами, где доноры/акцепторы выступают в качестве основы „одноатомных“ транзисторов и других элементарных ячеек вычислителей [4,5].

Как известно, на данный момент при накачке излучением среднего ИК получено терагерцовое стимулированное излучение в кремнии, легированном донорами пятой группы (фосфор, мышьяк, сурьма, висмут). Частоты кремниевых лазеров соответствуют диапазону ~ 5–6.5 ТГц, что определяется энергетическим зазором между уровнями $2p_0$, $2p_{\pm}$ и $1s(E, T_2)$ донорных центров. Как известно, положение этих уровней относительно дна долин проводимости хорошо описывается приближением эффективной массы, т.е. (практически) не зависит от химической природы примеси и не подвержено влиянию одноосной деформации. Для продвижения в область частот выше/ниже 5–6.5 ТГц

необходимо использовать другие примеси (например, более глубокие гелиоподобные двойные доноры, такие как магний). Наименее проработаны схемы использования акцепторов в кремнии, где более богато выглядит набор возможностей, так как, в отличие от доноров, деформация может значительно изменить энергетические зазоры. На текущий момент стимулированное излучение зарегистрировано лишь для Si:B при внутрицентровом возбуждении (рис. 1) (энергия ионизация центра 45 мэВ). В отличие от доноров пятой группы, где генерация была получена как для внутрицентрового возбуждения, так и для ионизации, лазерный эффект для акцепторов наблюдается лишь при возбуждении вблизи линии 4 (состояния $1\Gamma_7^-$, $1\Gamma_6^-$ и $4\Gamma_8^-$, далее Σ_4) [6]. Спектр стимулированного излучения представлен одной линией на частоте 1.7 ТГц (7.2 мэВ). До недавнего времени не существовало однозначного объяснения полученного эффекта, что было связано с недостаточным знанием релаксационных механизмов и спектра состояний в акцепторах. В недавней работе [7] были частично сняты вопросы, касающиеся положений состояний *s*-типа в Si:B, что дало возможность уверенно идентифицировать рабочий переход ($\Sigma_4-2\Gamma_8^+$). Попытки получения генерации терагерцового излучения при фотоионизации примеси не дали пока положительного результата. В ряду причин, ответственных за отсутствие стимулированного эффекта при фотоионизации, следует указать на источники потерь: поглощение акцепторами, захватившими дополнительную дырку (A⁺-центры) [8], а также поглощение на переходах между подзонами тяжелых и легких дырок. В данной работе представлены

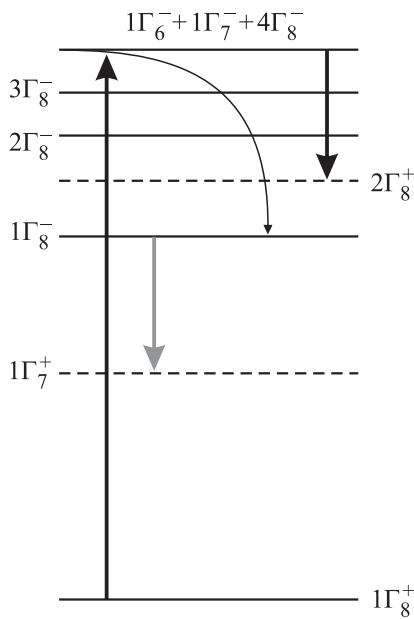


Рис. 1. Схема уровней Si:B, влияющих на интерпретацию результата по стимулированному излучению при внутрицентровом возбуждении. Стрелка вверх — накачка. Черная стрелка вниз — предполагаемый лазерный переход без предварительной энергетической релаксации. Серая стрелка вниз — предполагаемый лазерный переход в случае релаксации дырок на самый долгоживущий уровень. Исходя из данных статьи [7] величины черной и серой стрелок вниз равны соответственно 58.9 и 61.5 см^{-1} .

результаты исследования потерь в Si:B при фотоионизации излучением CO₂-лазера и влияние одноосной деформации на уровень этих потерь и интенсивность спонтанного излучения.

2. Эксперимент

Образцы, используемые в эксперименте были изготовлены из кремния, выращенного методом Чохральского, легированного бором с концентрацией 10^{15} см^{-3} или $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и уровнем компенсации, не превышающем 1%. Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $3 \times 5 \times 7$ мм. Образцы были вырезаны таким образом, что кристаллографическое направление [100] (10^{15} см^{-3}) или [110] ($4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) совпадало с длинной стороной параллелепипеда. Стороны образцов полировались механически. Образцы помещались в специальный модуль, позволяющий прикладывать одноосное давление. Модуль помещался в специально разработанную криогенную вставку в модифицированном транспортном сосуде Дьюара СТГ-40 с диаметром „горла“ 50 мм. Конструкция вставки позволяет ввод по раздельным каналам излучения накачки и перекрываемый холодным затвором ввод фонового излучения комнатной температуры. Детектирование терагерцового излучения осуществлялось с помощью детектора на

основе примесной фотопроводимости в *n*-GaAs (энергия ионизации донора порядка 6 мэВ). Излучение среднего ИК диапазона (рассеянное излучение накачки и фоновое излучение в диапазоне 8–30 мкм) отсекалось от детектора с помощью фильтра из пластинки сапфира толщиной 1 мм. Дополнительный детектор на основе фотосопротивления Ge:Ga использовался в качестве юстировочного в канале излучения накачки. Источником излучения накачки служил CO₂-лазер с модулированной добротностью, имеющий следующие характеристики: длина волны 10.6 микрон, период повторения импульсов ~ 3 мс, длительность импульса ~ 300 нс, средняя мощность ~ 400 мВт. Схема эксперимента показана на рис. 2.

Существование „холодного“ затвора позволяет выделить составляющую, ответственную за модуляцию поглощения в среде, вызванную излучением CO₂-лазера. Кривая спонтанного излучения строится по данным, полученным при закрытом затворе. Суммарный сигнал снимается при открытом затворе. Поведение суммарного сигнала может изменяться в зависимости от конфигурации измерительной системы и частотных характеристик приемника, как и величина спонтанного сигнала при закрытом экране. Тем не менее качественно зависимость сигнала модуляции фонового излучения и спонтанного излучения при всех изменениях будет одной и той же, будучи характеристикой образца. Необходимо отметить, что используемая методика выделения сигнала модуляции из суммарного сигнала может быть изменена путем постановки фильтра, отсекающего от приемника спонтанное излучение. Однако в этом случае желательно будет использовать достаточно узкополосный фильтр с тем, чтобы не уменьшить значительно чувствительность измерительной системы.

На рис. 3 показана зависимость модуляции поглощения при фотоионизации акцепторов бора в кремнии в случае одноосного давления вдоль кристаллографического направления [001]. Данная зависимость демонстрирует немонотонную зависимость: в диапазоне давлений 0–0.5 кбар наблюдается падение сигнала поглощения фона с небольшим экстремумом (максимумом)

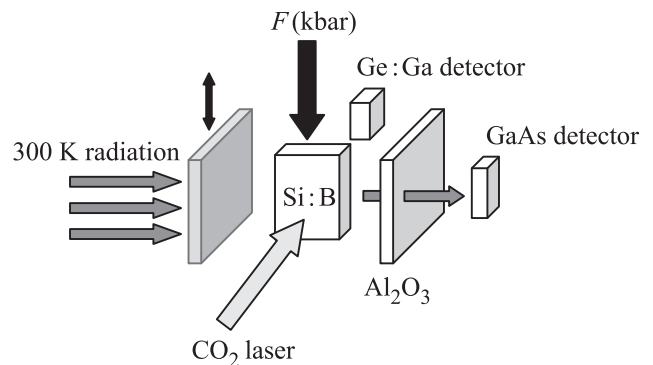


Рис. 2. Схема эксперимента по наблюдению спонтанного излучения и индуцированных потерь при фотоионизации излучением CO₂-лазера образца Si:B при одноосном давлении.

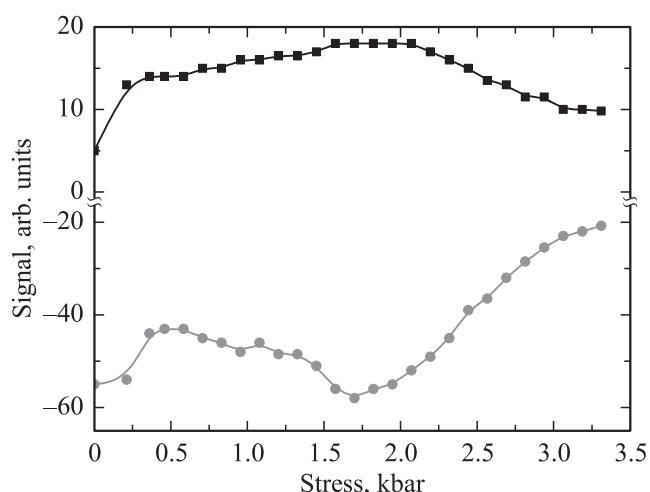


Рис. 3. Зависимость интенсивности спонтанного излучения (верхняя кривая) и индуцированных накачкой потерь (нижняя кривая) при фотоионизации от величины одноосного давления вдоль кристаллографического направления [001]. Точки — экспериментальные данные, кривые — интерполяция.

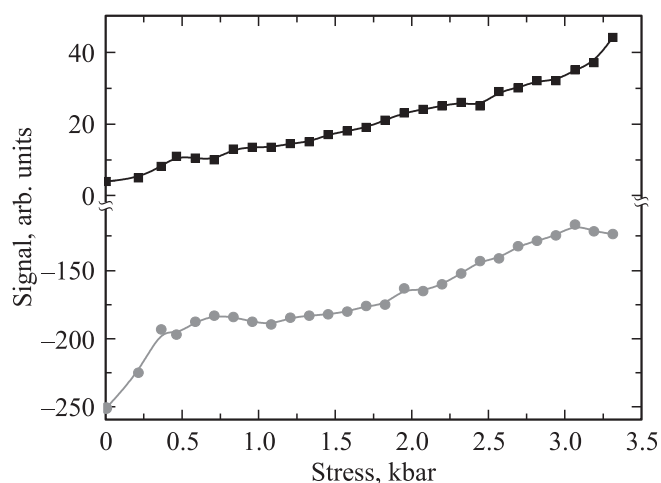


Рис. 4. Зависимость интенсивности спонтанного излучения (верхняя кривая) и индуцированных накачкой потерь (нижняя кривая) при фотоионизации от величины одноосного давления вдоль кристаллографического направления [011]. Точки — экспериментальные данные, кривые — интерполяция.

в районе 1 кбар, рост до ~ 1.7 кбар и последующее падение вплоть до максимально возможного давления 3.25 кбар. Зависимость спонтанного излучения в том же диапазоне давлений демонстрирует рост до 0.5 кбар, почти постоянный уровень в диапазоне 0.5–2 кбар и плавное падение на участке 2–3.25 кбар. Противоположный знак сигналов спонтанного излучения и модуляции фона при одной полярности смещения на фотодетекторе отражает тот факт, что спонтанное излучение увеличивает проводимость фотодетектора, в то время как модуляция поглощения в образце такова (в данном случае), что препятствует проникновению фона на детектор.

На рис. 4 показана зависимость модуляции поглощения фонового излучения в случае давления вдоль кристаллографического направления [011]. Как видно из рисунка, при давлении до 0.5 кбар наблюдается снижение индуцированного накачкой поглощения. Аналогично с предыдущим случаем экстремум вблизи 1 кбар слабо выражен, а максимум на 2 кбар отсутствует и сигнал уменьшается вплоть до максимальных значений давления. Сигнал спонтанного излучения (рис. 4) имеет более слабое нарастание до 0.5 кбар и затем продолжает нарастать, но с меньшей производной по давлению.

3. Обсуждение

Наблюдаемое падение сигнала модуляции поглощения при фотоионизации акцепторов в диапазоне 0–0.5 кбар при давлении вдоль [001] можно связать с уменьшением поглощения A^+ -центрами. Как известно [9], одноосное давление приводит к расщеплению и сдвигу уровней энергии положительно заряженных центров. В отсутствие деформации энергия ионизации одиночного A^+ -центра составляет порядка 2–2.5 мэВ. При относительно малых деформациях наблюдается уменьшение энергии (~ 2 раза) ионизации A^+ -центров, вызванное эффектом уменьшения эффективной массы при расщеплении подзон легких и тяжелых дырок валентной зоны кремния. Это приводит к уменьшению времени жизни таких центров в условиях конечных температур за счет взаимодействия с длинноволновыми акустическими фонами. Дополнительно следует отметить сдвиг максимума коэффициента поглощения в область меньших частот [9]. Максимум индуцированного фотоионизацией поглощения, наблюдаемый при 1.7 кбар, связан с наибольшим совпадением полосы чувствительности детектора с величиной расщепления валентной зоны (около 3.3 мэВ/кбар) [10], что указывает на межподзональные переходы дырок. При деформации кристалла вдоль кристаллографического направления [110] наблюдается падение поглощения до 0.5 кбар, что также вызвано понижением энергии A^+ -центров. Ярко выраженного максимума при увеличении давления не наблюдается, что, возможно, связано с другим (большим) соотношением масс в подзонах вдоль направления давления [011]. Спонтанное излучение в обоих случаях демонстрирует увеличение интенсивности в диапазоне 0–0.5 кбар, что коррелирует со снижением поглощения. Однако дальнейшее поведение интенсивности спонтанного излучения с увеличением давления для случаев различных направлений различается. К сожалению, авторам не удалось провести спектральные измерения излучения ввиду его малой интенсивности. Как уже было сказано, эксперимент [6] показал, что стимулированный эффект возникает лишь при резонансной накачке в линии 4 серии Лаймана акцептора (комбинированное состояние $1\Gamma_7^-$, $1\Gamma_6^-$ и $4\Gamma_8^-$). Возбуждение более глубоких нечетных состояний $1\Gamma_7^-$, $2\Gamma_8^-$, $3\Gamma_8^-$ не привело к генерации. В качестве технического обоснования такого

результата можно было бы предложить отсутствие в данном эксперименте вакуумного тракта от источника излучения до оптического криостата с образцом, что могло существенно снизить доставляемую мощность при накачке в линиях 1 и 2 ввиду поглощения водяными парами. В свою очередь, сила линии 3 могла оказаться недостаточной для эффективной накачки, несмотря на отсутствие близко расположенных линий водяных паров. Это предположение качественно подтверждается рис. 2 работы [6], где указано положение линий поглощения паров воды. С другой стороны, измерения методом пробного импульса (pump-probe) обнаружили тенденцию к уменьшению времени релаксации при возбуждении нечетных состояний в атоме бора при уменьшении их энергии связи [11]. Так, время релаксации при возбуждении в линиях 1 ($1\Gamma_8^-$) и 4 ($1\Gamma_7^-$, $1\Gamma_6^-$ и $4\Gamma_8^-$) равно 100 и 30 пс соответственно. Таким образом, самым долгоживущим должно оказаться самое нижнее состояние p -типа $1\Gamma_8^-$. Стоит отметить, что этот результат также указывает на значительное отклонение от каскадной модели релаксации для кулоновского центра, так в случае каскадного механизма релаксации время должно удлиниться ввиду увеличения энергетических зазоров между состояниями, и суммарное время релаксации должно увеличиваться при приближении к дну зоны (сложение времен релаксации в каскаде). Авторы работы [11] связывают полученный результат с увеличением плотности фононных мод при увеличении энергии перехода. В работах [12,13] продемонстрирована электролюминесценция Si:В в условиях примесного пробоя при низких температурах и измерен ее спектр, состоящий из трех линий, соответствующих переходам из $1\Gamma_8^-$, $2\Gamma_8^-$, $3\Gamma_8^-$ в основное состояние акцептора $1\Gamma_7^+$, и отсутствуют более длинноволновые переходы, что, возможно, говорит о сравнительно малом матричном элементе перехода $n \Gamma_8 1\Gamma_7^+$. До недавнего времени существовала неоднозначность ввиду сложности определения положений для уровней s -типа. Несмотря на теоретические предсказания, положение уровня $1\Gamma_7^+$ в районе 23 мэВ до недавнего времени было подтверждено лишь в нескольких экспериментальных работах, использующих рамановское электронное рассеяние [14] или высокие концентрации примеси для фурье-спектроскопии для наблюдения „запрещенного“ перехода $1\Gamma_8^- - 1\Gamma_7^+$ [15]. В то же время знание энергии перехода из [6] с учетом отсутствия каскадного характера позволило авторам выдвинуть альтернативу переходу $1\Gamma_8^- - 1\Gamma_7^+$ в виде перехода $\Sigma 4 - 2\Gamma_8^+$. При этом положение уровня $2\Gamma_8^+$ (13.44 мэВ), полученное таким образом, достаточно хорошо совпало с известными теоретическими [16] и экспериментальными [17] данными и подтверждается работой [7], благодаря которой измерена разница в энергиях переходов $1\Gamma_8^- - 1\Gamma_7^+$ (61.5 см^{-1}) и $\Sigma 4 - 2\Gamma_8^+$ (58.9 см^{-1}) Таким образом, в Si:В, несмотря на существование относительно долгоживущего уровня $1\Gamma_8^-$, верхним рабочим уровнем оказывается $\Sigma 4$. Это обстоятельство позволяет выдвинуть дополнительное предположение о резонансном рамановском эффекте (электронное рассеяние) при

возбуждении уровня $\Sigma 4$, т.е. можно говорить о переходе из состояния $1\Gamma_8^+$ в $2\Gamma_8^+$ с излучением кванта света. Как известно, в случае инверсного механизма усиления при возбуждении короткими импульсами время развития генерации приблизительно равно времени жизни верхнего рабочего уровня. В случае же рамановского эффекта время развития равно длительности импульса возбуждения. Так как время возбуждения составляло порядка 10 пс, что близко к времени жизни состояния $\Sigma 4$, вклад вынужденного резонансного рамановского рассеяния может быть большим. Однако, как известно, в резонансе отличить инверсионный механизм от рамановского нельзя. В отличие от данного случая в донорах рамановское излучение было идентифицировано по линейной зависимости энергии выходного кванта от энергии кванта возбуждения, и сигнал наблюдался не только при резонансной накачке [18].

С точки зрения поиска возможности получения модулированного излучения в Si:В при фотоионизации можно предложить использование малых давлений (менее 500 бар) для снижения уровня поглощения A^+ -центрами, пока энергия рабочего перехода изменяется не столь сильно при использовании в качестве источника накачки ТЕА CO_2 -лазера, имеющего большую выходную мощность, в отличие от использованного в данной работе лазера с модулированной добротностью (более предпочтительно при измерении малых сигналов ввиду постоянного характера разряда в трубке лазера, что снижает помехи в схеме регистрации). Возможными недостатками такого подхода следует считать снижение коэффициента усиления по причине конечного уширения уровней рабочего перехода из-за неоднородно приложенного давления, и изменение энергетических зазоров, что неизбежно скажется на временах релаксации, а следовательно, и на инверсии населенности. Вопрос механизма инверсии в деформированном p -Si требует отдельного рассмотрения [19]. Другим способом снижения населенности A^+ -центров является использование компенсирующей примеси (доноров). Компенсация должна существенно ускорить захват свободных дырок [20], что приведет к уменьшению влияния не только A^+ -центров, но также непосредственно поглощения свободными дырками. Подобный подход был продемонстрирован для лазеров на основе донорных центров в кремнии [21].

В заключение можно отметить, что в данной работе исследовано влияние одноосного давления на потери в терагерцовом диапазоне частот и спонтанное излучение в Si:В при фотоионизации излучением CO_2 -лазера. Показано, что малые деформации снижают поглощение, вызванное A^+ -центрами, приблизительно на 20%. Сделано предложение об использовании компенсации для подавления эффекта поглощения в отсутствие давления, чтобы избежать эффекта неоднородного уширения.

Работа частично поддержана РФФИ (грант 14-02-00638, 14-02-01157), Министерством образования и науки (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI61614X0008, международная часть проекта: InTerFEL, BMBF No. 05K2014)

Список литературы

- [1] А.А. Андронов, И.В. Зверев, В.А. Козлов, Ю.Н. Ноздрин, С.А. Павлов, В.Н. Шасти. ЖЭТФ, **40**, 69 (1984).
- [2] S.G. Pavlov, H.-W. Hübers, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin. Phys. Status Solidi B: Basic Sol. St. Phys., **250**, 9 (2013). <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1149211&selid=20418518>
- [3] M. Rochat, L. Ajili, H. Willenberg, J. Faist, H. Beere, G. Davies, E. Linfield, D. Ritchie, Appl. Phys. Lett., **81**, 1381 (2002).
- [4] V.N. Smelyanskiy, A.G. Petukhov, V.V. Osipov. Phys. Rev. B, **72**, 081 304 (2005).
- [5] M. Fuechsle, J.A. Miwa, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, O. Warschkow, L.C.L. Hollenberg, G. Klimeck, M.Y. Simmons. Nature Nanotechnology, **7**, 242 (2012).
- [6] S.G. Pavlov, N. Deßmann, V.N. Shastin, R.Kh. Zhukavin, B. Redlich, A.F.G. van der Meer, M. Mittendorff, S. Winnerl, N.V. Abrosimov, H. Riemann, H.W. Hübers. Phys. Rev. X, **4**, 021 009 (2014).
- [7] K.J. Morse, R.J.S. Abraham, D.P. Franke, N.V. Abrosimov, M.L.W. Thewalt. Phys. Rev. B, **93**, 125 207 (2016).
- [8] E.M. Gershenzon, A.P. Mel'nikov, R.I. Rabinovich. In: A.L. Efros, M. Pollak (eds). *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985) p. 483.
- [9] R. Haug, E. Sigmund. Phys. Rev. B, **40**, 5535 (1989).
- [10] H.R. Chandrasekhar, P. Fisher, A.K. Ramdas, S. Rodriguez. Phys. Rev. B, **8** (8), 3836 (1973).
- [11] N.Q. Vinh, B. Redlich, A.F.G. van der Meer, C.R. Pidgeon, P.T. Greenland, S.A. Lynch, G. Aeppl, B.N. Murdin. Phys. Rev. X, **3**, 011 019 (2013).
- [12] T.N. Adam, R.T. Troeger, S.K. Ray, P.C. Lv, J. Kolodzey. Appl. Phys. Lett., **83** (9), 1713 (2003).
- [13] P.C. Lv, R.T. Troeger, X. Zhang, T.N. Adam, J. Kolodzey, M. A. Odnoblyudov, I.N. Yassievich. J. Appl. Phys., **98**, 093 710 (2005).
- [14] G.B. Wright, A. Mooradian. Phys. Rev. Lett., **18**, 608 (1967).
- [15] R. Chandrasekhar, A.K. Ramdas, S. Rodriguez. Phys. Rev. B, **12**, 5780 (1975).
- [16] R. Buczko, F. Bassani, Phys. Rev. B, **45**, 5838 (1992).
- [17] N.O. Lipari, A. Baldereschi, M.L.W. Thewalt. Sol. St. Commun., **33**(3), 277 (1980).
- [18] J.N. Hovenier, B. Redlich, N. V. Abrosimov, H. Riemann, S.G. Pavlov, H.-W. Hübers, U. Böttger, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin. Appl. Phys. Lett., **92**, 091 111 (2008).
- [19] E.E. Orlova, D.V. Kozlov, A.V. Antonov, J.N. Hovenier, T.O. Klaassen, A.J.L. Adam, M.S. Kagan, I.V. Altukhov, Q.V. Nguyen, D.A. Carder, P.J. Phillips, B. Redlich. Proc. 13th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology, St.Petersburg, Russia (June, 2005) p. 110.
- [20] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясневич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., Изд-во Петербургский ин-т ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, 1999).
- [21] R.Kh. Zhukavin, S.G. Pavlov, K.A. Kovalevsky, H.W. Hübers, H. Riemann, V.N. Shastin. J. Appl. Phys., **97**, 113 708 (2005).

Редактор Г.А. Оганесян

Terahertz absorption and emission under photoionization of acceptors in uniaxially stressed silicon

R.Kh. Zhukavin⁺, K.A. Kovalevsky⁺, M.L. Orlov⁺, V.V. Tsyplenkov⁺, H.-W. Hübers*[▲], N. Dessmann[▲], D.V. Kozlov⁺, V.N. Shastin[▼]

⁺ Institute for Physics of Microstructures

Russian Academy of Sciences,
603087 Nizhny Novgorod, Russia

* DLR Institute of Optical Sensor Systems,
12489 Berlin, Germany

[▲] Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik,
12489 Berlin, Germany

[▼] Lobachevsky State University,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The experimental data on spontaneous emission and absorption modulation in silicon doped by boron under CO₂ laser excitation are presented depending on applied uniaxial stress along [001] and [011] crystallographic direction. The room temperature radiation serves as a probe. It has been shown that low stress (less than 0.5 kbar) leads to decrease of terahertz losses by 20%. The main contribution to the absorption modulation at zero and low stress comes from A⁺-centers. Additionally the intersubband free hole transitions contribute to the terahertz absorption at higher stress. The above mentioned contributions can be minimized by compensation.