

Терагерцовая внутрицентровая фотолюминесценция кремния с литием при межзонном возбуждении

А. В. Андрианов⁺¹⁾, А. О. Захарьин⁺, Р. Х. Жукавин^{*}, В. Н. Шастин^{*×}, Н. В. Абросимов[°], А. В. Бобылев^{+∇}

⁺Физико-технический институт им. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

^{*}Институт физики микроструктур РАН, 603950 Афонино, Россия

[×]Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Н. Новгород, Россия

[°]Leibniz Institute for Crystal Growth, 12489 Berlin, Germany

[∇]С.-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 29 октября 2014 г.

Обнаружено терагерцовое излучение при межзонном фотовозбуждении кристаллов кремния, легированного литием, при гелиевых температурах. Показано, что в спектре излучения преобладают линии, обусловленные оптическими переходами электронов из $2P$ возбужденных состояний центров лития на $1S(A_1)$ -состояние примеси. Сильное подавление терагерцового излучения, связанного с переходами в наименее состояние донора $1S(E + T_2)$, в сравнении с излучением, обусловленным переходами в $1S(A_1)$ -состояние, объясняется перепоглощением излучения. В спектре наблюдаются и более слабые линии терагерцового излучения, которые могут быть отнесены к внутрицентровым переходам в донорах, обусловленным комплексами Li–O. В спектре излучения видны также линии при ~ 12.7 и ~ 15.3 мэВ, которые, возможно, обусловлены внутриэкситонными излучательными переходами и переходами из континуума в основное состояние экситонов.

DOI: 10.7868/S0370274X14240035

В последние два десятилетия ведутся интенсивные исследования в области создания источников электромагнитного излучения терагерцового (ТГц) диапазона (с частотами от 0.1 до 10 ТГц) различного типа [1]. Одна из возможных схем относительно простого ТГц-эмиттера основана на оптических переходах между уровнями мелких примесей в полупроводниках. Внутрицентровые ТГц излучательные переходы возникают при энергетической релаксации неравновесных носителей заряда, созданных в разрешенной зоне, например, при ударной ионизации примесей в электрическом поле [2–6] или в результате фотоионизации примесей инфракрасным (ИК) лазерным излучением [7, 8]. В [6–8] ТГц лазерная генерация была продемонстрирована на внутрицентровых оптических переходах в германии и кремнии. Недавно было показано, что примесное ТГц-излучение также может возникать в условиях межзонного оптического возбуждения полупроводников, легированных мелкими центрами. Такая ТГц-фотолюминесценция (ФЛ) обнаружена в целом ряде материалов [9–11]. Природа ТГц ФЛ обусловлена особенностями про-

цессов электронно-дырочной рекомбинации с участием примесных состояний. Подобная рекомбинация приводит к образованию заряженных примесных центров и свободных носителей, захват которых на заряженные центры сопровождается ТГц-излучением [9, 10]. Терагерцовая ФЛ в полупроводниках может быть довольно интенсивной. Так, например, в кристаллах n -GaAs при гелиевых температурах [9, 10] внешняя квантовая эффективность ТГц ФЛ достигает 0.3%. Поэтому данное явление перспективно для применений в ТГц-технологиях. Межзонное фотовозбуждение внутрицентровых излучательных переходов удобно использовать в тех случаях, когда примесный пробой требует очень высоких электрических полей.

Источники ТГц-излучения на примесных переходах в кремнии интересны с той точки зрения, что они допускают прямую интеграцию с кремниевой электроникой. Литий в кремнии, имеющий малый ионный радиус, чрезвычайно высокий коэффициент диффузии и образующий междуузельный донор [12, 13], обладает целым рядом необычных в сравнении с другими донорными примесями свойств. Среди них можно отметить способность лития образовать

¹⁾e-mail: alex.andrianov@mail.ioffe.ru

вать комплексы с другими примесями, имеющимися в кремнии [14]. Энергия ионизации донора лития в кремнии значительно меньше, чем у других доноров, образованных, например, элементами V группы [15]. Необычной оказывается и электронная структура основного состояния донора лития. Имеет место “инвертированное” в сравнении с донорами V группы расположение подуровней основного состояния донора. Наинизшим здесь является вырожденное состояние $1S(E + T_2)$ [16], а состояние $1S(A_1)$ лежит выше по энергии на величину порядка 1.8 мэВ [17]. Литий в кремнии является одним из кандидатов на роль кубита в схеме квантового компьютера со способом считывания информации, использующим внутрицентровые оптические переходы [18].

В связи с вышеизложенным представляет интерес изучение внутрицентровой ТГц-люминесценции, связанной с донорами лития в кремнии. В настоящей работе сообщается об обнаружении и исследовании ТГц ФЛ в кремнии с литием.

Эксперименты были проведены на монокристаллах кремния, легированных литием до уровня $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в процессе роста из расплава методом выращивания с пьедестала (вариант бестигельной зонной плавки) [19]. По данным измерений оптического поглощения в среднем ИК-диапазоне концентрация кислорода в образцах не превышала 10^{16} см^{-3} . Образцы для исследований имели вид отполированных химико-механическим методом пластинок толщиной 1.5 мм с поперечным размером $5 \times 7 \text{ мм}^2$.

Исследуемые образцы размещались в гелиевом оптическом криостате с регулируемой температурой, оптимизированном для ТГц-области спектра. В качестве источника межзонного фотовозбуждения использовался непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 660 нм и максимальной мощностью порядка 45 мВт. Лазерное излучение после прохождения серии малых диафрагм и фильтров, предотвращающих проникновение в измерительную часть установки теплового фона лазера, фокусировалось на поверхность исследуемого образца в пятно диаметром порядка 2 мм. Интенсивность фотовозбуждения не превышала 1 Вт/см^2 . Основные измерения ТГц ФЛ проводились в геометрии “на проход”. Контрольные же эксперименты осуществлялись также и в геометрии “обратного рассеяния”. При этом результаты измерений практически не отличались. Спектральные измерения проводились с использованием step-scan фурье-спектрометра на область спектра $5\text{--}350 \text{ см}^{-1}$, в деталях описанного в [20]. Спектральное разрешение в большинстве случаев составляло 5 см^{-1} (0.62 мэВ). Сигнал

ТГц-излучения измерялся с помощью охлаждаемого жидким гелием кремниевого болометра методом синхронного детектирования на частоте модуляции лазерного излучения механическим прерывателем (80 Гц).

На рис. 1 приведен характерный спектр ТГц-излучения, наблюдаемого при гелиевых температу-

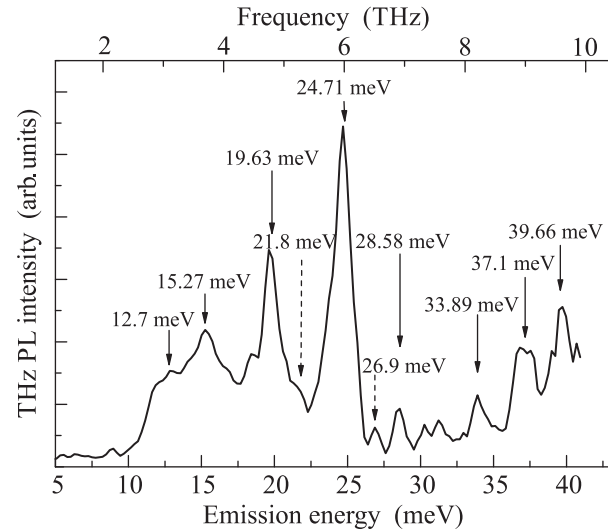


Рис. 1. Характерный спектр ТГц-фотолюминесценции Si:Li при $T = 5 \text{ K}$ и интенсивности фотовозбуждения 1 Вт/см^2 . Стрелками обозначены максимумы линий ТГц-излучения (см. текст)

рах в условиях межзонного фотовозбуждения кристаллов Si:Li. Как видно, в спектре доминируют линии излучения с максимумами при 24.71 (5.98 ТГц) и 19.63 мэВ. Важно отметить, что разность энергий этих линий составляет 5.08 мэВ, что близко к хорошо известному энергетическому зазору в 5.11 мэВ между уровнями $2P_{\pm}$ и $2P_0$ донорной примеси в кремнии, рассчитанному в [21] и подтвержденному экспериментально для различных донорных центров в кремнии [17]. Само положение линии излучения при 24.71 мэВ хорошо согласуется с положением линии переходов между возбужденным состоянием $2P_{\pm}$ и $1S(A_1)$ -подуровнем основного состояния донора Li в кремнии, ранее наблюдавшейся в экспериментах по ТГц-поглощению [17]. Это позволяет отнести интенсивные линии ТГц-излучения при 24.71 и 19.63 мэВ к внутрицентровым переходам $2P_{\pm} \rightarrow 1S(A_1)$ и $2P_0 \rightarrow 1S(A_1)$ в донорах лития соответственно.

Характер спектра ТГц-излучения свидетельствует о том, что линии переходов из $2P$ -состояний на наинизший подуровень $1S(E + T_2)$ основного состояния донора лития оказываются в значительной степени подавленными в сравнении с линиями пе-

переходов на $1S(A_1)$ -подуровень. Слабая линия при 26.9 мэВ и особенность при энергии ~ 21.8 мэВ, проявляющаяся как высокоэнергетическое плечо линии $2P_0 \rightarrow 1S(A_1)$ -перехода, отмеченные на рис. 1 стрелками, возможно, связаны с переходами в основное состояние донора лития $1S(E+T_2)$ из $2P_{\pm}$ и $2P_0$ возбужденных состояний соответственно. Сильное подавление ТГц-излучения, связанного с переходами в $1S(E+T_2)$ -состояние, в сравнении с излучением, обусловленным переходами в $1S(A_1)$, можно объяснить влиянием перепоглощения излучения. Действительно, вследствие полного внутреннего отражения непосредственно из области фотовозбуждения в вакуум выходит лишь малая часть ТГц-излучения, сконцентрированная в телесном угле порядка 0.27 ср. Основная часть излучения, многократно отражаясь от поверхности кристалла, “путешествует” внутри него, поглощаясь при этом, и выходит в вакуум только из углов образца. При гелиевых температурах наинизший подуровень $1S(E+T_2)$ основного состояния донора заселен электронами значительно выше, чем подуровень $1S(A_1)$. Поэтому поглощение ТГц-излучения на линиях, соответствующих $2P \rightarrow 1S(E+T_2)$ -переходам, значительно выше, чем на линиях, соответствующих $2P \rightarrow 1S(A_1)$ переходам.

Необходимо заметить, что в экспериментах по ТГц-электролюминесценции (ЭЛ) при примесном пробое в Si:P [22] также наблюдалось значительное (практически полное) подавление излучения, связанного с переходами на наинизший подуровень (состояние $1S(A_1)$ в Si:P) основного состояния донора, в сравнении с излучением, вызванным переходами на вышележащие подуровни ($1S(E)$ и $1S(T_2)$ в Si:P) основного состояния донора. В [20] данная особенность спектра ТГц-электролюминесценции не была объяснена. По нашему мнению, эту особенность спектра ТГц ЭЛ в Si:P также можно объяснить вышеупомянутым эффектом перепоглощения ТГц-излучения.

Слабые линии в спектре ТГц ФЛ кремния с литием в области энергий от 27.5 до 40 мэВ (рис. 1) мы связываем с внутрицентровыми оптическими переходами в донорах, обусловленными комплексами Li-O, электронная структура которых изучалась методами ТГц-поглощения в [17]. Линии ТГц-излучения с максимумами при 28.58 и 33.89 мэВ могут быть отнесены к оптическим переходам в основное состояние донора $1S(A_1)$ из возбужденных состояний $2P_0$ и $2P_{\pm}$ соответственно. Более широкая линия излучения с максимумом при энергии ~ 37.1 мэВ может быть отнесена к суперпозиции переходов из состояний $4P_{\pm}$ и $3P_{\pm}$ в состояние $1S(A_1)$, а линия при 39.66 мэВ, возможно, обусловлена переходами электронов из зоны

проводимости на $1S(A_1)$ -состояние. Такая интерпретация находится в неплохом согласии с данными по спектру энергетических уровней Li-O донора в кремнии [17].

В спектре ТГц ФЛ (рис. 1) видны также сравнительно интенсивные особенности при энергиях 12.7 и 15.27 мэВ. Эти особенности не удается связать с внутрицентровыми переходами в донорах лития. Вместе с тем нельзя исключать, что вклад в излучение при энергии порядка 11.9 мэВ дают переходы электронов из зоны проводимости на возбужденные $2P$ -состояния донорной примеси. С другой стороны, известно, что в области энергий 10–12 мэВ в кремнии наблюдается поглощение, связанное с $1S-2P$ -переходами в свободных экситонах [23], а энергия связи экситона в кремнии составляет порядка 15 мэВ [24]. Захват свободных носителей в экситоны может сопровождаться ТГц-излучением аналогично излучению при захвате носителей на ионизованный примесный центр. Поэтому возможно, что линии ТГц ФЛ при 12.7 и 15.27 мэВ обусловлены внутриэкситонными излучательными переходами и переходами из континуума в основное состояние экситонов. На внутриэкситонных переходах в Cu_2O с помощью методики когерентной спектроскопии optical pump-THz probe было зарегистрировано даже стимулированное ТГц-излучение [25].

Зависимость интегральной интенсивности ТГц ФЛ от интенсивности фотовозбуждения при $T = 5$ К показана на рис. 2. Видно, что при интенсивности

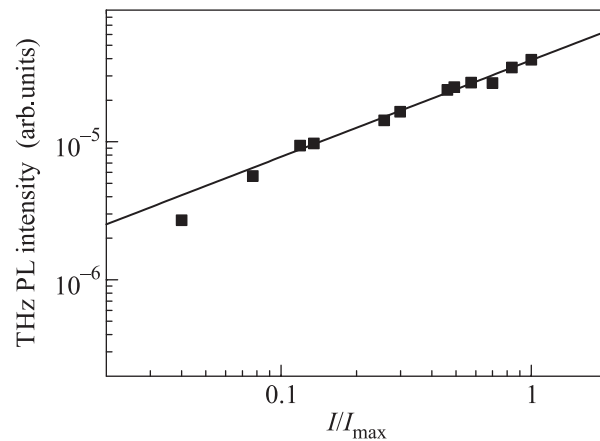


Рис. 2. Зависимость интенсивности интегральной ТГц ФЛ от интенсивности фотовозбуждения при $T = 5$ К ($I_{\max} = 1$ Вт/см²). Точки – эксперимент, сплошная линия – результат аппроксимации экспериментальных данных зависимостью вида $I_{\text{PL}} = \text{const } I_{\text{exc}}^{0.7}$

фотовозбуждения выше 0.1 Вт/см² экспериментальные данные хорошо аппроксимируются сублинейной

зависимостью $I_{\text{PL}} \sim I_{\text{exc}}^{0.7}$. Этот факт свидетельствует в пользу того, что основное ТГц-излучение формируется в результате рекомбинации неравновесных дырок с электронами на нейтральных донорах. Как показывает анализ [11], в случае такого механизма ТГц ФЛ следует ожидать сублинейной зависимости интенсивности излучения от интенсивности накачки при достаточно высоком уровне фотовозбуждения. Рекомбинация неравновесных дырок с электронами на нейтральных донорах ведет к образованию системы заряженных доноров и неравновесных свободных электронов в зоне проводимости. Захват свободных электронов на заряженные доноры сопровождается ТГц-излучением аналогично ситуации, имеющей место при электрическом пробое примесей.

Рекомбинационные процессы в экситонах, связанных на нейтральных донорах, в принципе также могут приводить к возбуждению внутрицентровых оптических переходов в донорных центрах. К таким процессам относятся безызлучательная оже-рекомбинация связанного экситона с выбросом электрона с донора в зону проводимости [26], а также излучательная рекомбинация с возбуждением так называемых двухэлектронных переходов [27], при которой рекомбинация экситона сопровождается переводом нейтрального донора в возбужденное состояние. Однако, как показывает анализ, аналогичный приведенному в [11], в случае указанных процессов формирования ТГц-излучения сублинейная зависимость интенсивности излучения от интенсивности накачки не должна иметь места. Поэтому в условиях данного эксперимента рекомбинационные процессы в связанных экситонах, скорее всего, не обуславливают ТГц-фотолюминесценцию.

На рис. 3а приведена температурная зависимость интегральной интенсивности ТГц ФЛ. На рис. 3б та же зависимость дана в координатах Аррениуса. Как видно из рисунка, ослабление интенсивности излучения с ростом температуры может быть вполне удовлетворительно описано зависимостью вида $I(T) = I(0)/[1 + a_1 \exp(-E_1/k_B T) + A_2 \exp(-E_2/k_B T)]$ с энергиями температурного тушения E_1 и E_2 , равными 6.4 и 32.7 мэВ соответственно. При этом параметр a_2 почти на два порядка превосходит параметр a_1 . Энергия 32.7 мэВ хорошо согласуется с энергией связи донора лития в кремнии [17]. Поэтому можно заключить, что основное температурное затухание ТГц ФЛ связано с температурным распадом нейтральных доноров лития. Энергия 6.4 мэВ согласуется с энергией связи возбужденного состояния $2P_{\pm}$ [17]. Возможно, она связана с температурным выбросом электронов из $2P$ -состояний донора лития,

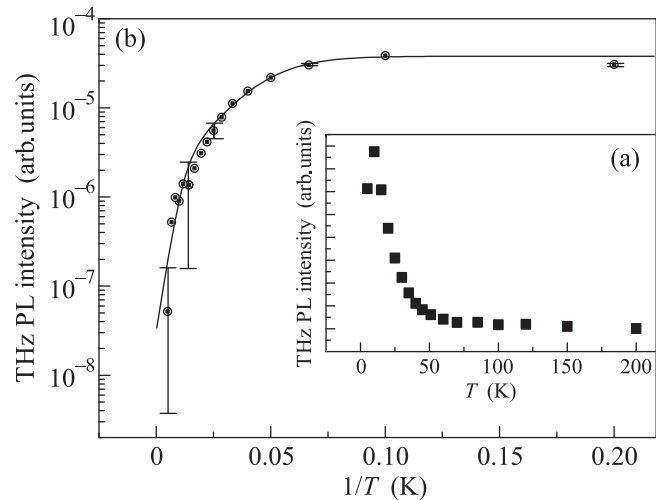


Рис. 3. (а) – Зависимость интенсивности интегральной ТГц ФЛ от температуры. (б) – Построение Аррениуса для температурной зависимости интенсивности ТГц ФЛ. Точки – эксперимент, кривая – результат аппроксимации экспериментальных данных зависимостью вида $I_{\text{PL}}(T) = \frac{I_0}{1 + a_1 \exp(-E_1/k_B T) + A_2 \exp(-E_2/k_B T)}$ при $a_1 = 30$, $E_1 = 6.4$ мэВ, $a_2 = 1200$, $E_2 = 32.7$ мэВ

оптические переходы из которых дают существенный вклад в наблюдаемое ТГц-излучение. Необходимо добавить, что наблюдаемую температурную зависимость не удастся удовлетворительно описать только одной энергией температурного тушения.

Таким образом, в работе обнаружена и исследована ТГц-фотолюминесценция кремния с литием в условиях межзонного оптического возбуждения. Показано, что основное ТГц-излучение обусловлено внутрицентровыми переходами из $2P_{\pm}$ и $2P_0$ возбужденных состояний на $1S(A_1)$ подуровень основного состояния донора лития. Сильное подавление ТГц-излучения, связанного с переходами в наинизшее состояние донора $1S(E + T_2)$, в сравнении с излучением, обусловленным переходами в $1S(A_1)$ -состояние, мы объясняем перепоглощением излучения. Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что основное излучение формируется в результате рекомбинации неравновесных дырок с электронами на нейтральных донорах. Такая рекомбинация ведет к образованию системы заряженных доноров и неравновесных свободных электронов в зоне проводимости, захват которых на заряженные доноры сопровождается ТГц-излучением. В спектре ТГц-излучения обнаружены также особенности при энергиях ~ 12.7 и ~ 15.3 мэВ, которые, возможно, обусловлены внутриэкситонными излучательными пе-

переходами и переходами из континуума в основное состояние экситонов.

Авторы выражают благодарность А.А. Копылову и А.А. Шакмаеву за помощь в характеристике кристаллов Si:Li, а также С.Г. Павлову за обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 14-02-00121, 14-02-00638) и Минобрнауки (уникальный номер соглашения RFMEFI61614X0008).

1. H. Eisele, *Electron. Lett.* **46**(26), S8 (2010); S. Kumar, *IEEE J. of Select. Top. in Quantum Electron.* **17**, 38 (2011).
2. S. H. Koenig and R. D. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 170 (1960).
3. T. N. Adam, R. T. Troeger, S. K. Ray, P.-C. Lv, and J. Kolodzey *Appl. Phys. Lett.* **83**, 713 (2003).
4. А. В. Андрианов, А. О. Захарьин, И. Н. Ясневич, Н. Н. Зиновьев, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 448 (2004).
5. V. A. Shalygin, L. E. Vorobjev, D. A. Firsov, V. Yu. Panevin, A. N. Sofronov, G. A. Melentyev, A. V. Antonov, V. I. Gavrilenko, A. V. Andrianov, A. O. A. O. Zakhar'in, S. Suihkonen, P. T. Torma, M. Ali, and H. Lipsonen, *J. Appl. Phys.* **106**, 123523 (2009).
6. Yu. P. Gousev, I. V. Altukhov, K. A. Korolev, V. P. Sinis, M. S. Kagan, E. E. Haller, M. A. Odnoblyudov, I. N. Yassievich, and K.-A. Chao, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 757 (1999).
7. S. G. Pavlov, R. Kh. Zhukavin, E. E. Orlova, V. N. Shastin, A. V. Kirsanov, H.-W. Hubers, K. Auen, and H. Riemann, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5220 (2000).
8. V. N. Shastin, R. Kh. Zhukavin, E. E. Orlova, S. G. Pavlov, M. H. Rummeli, H.-W. Hubers, J. N. Hovenier, T. O. Klaassen, H. Riemann, I. V. Bradley, and A. F. G. van der Meer, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3512 (2002).
9. А. В. Андрианов, А. О. Захарьин, Ю. Л. Иванов, М. С. Кипа, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 102 (2010).
10. A. O. Zakhar'in, A. V. Andrianov, A. Yu. Egorov, and N. N. Zinov'ev, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 211118 (2010).
11. А. О. Захарьин, А. В. Бобылев, А. В. Андрианов, *ФТП* **46**, 1158 (2012).
12. H. Reiss and C. S. Fuller, in *Semiconductors*, ed. by N. B. Hannay, Reinhold, N.Y. (1960), ch. VI.
13. H. F. Wolf, *Silicon Semiconductor Data*, Pergamon, N.Y. (1969), ch. III.
14. R. H. Chrenko, R. S. McDonald, E. M. Pell, *Phys. Rev.* **138**, A1775 (1965).
15. R. L. Aggarwal, P. Fisher, V. Mourzine, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev.* **138**, A882 (1965).
16. G. D. Watkins and F. S. Ham, *Phys. Rev. B* **1**, 4071 (1970).
17. C. Jagannath, Z. W. Grabowski, and A. K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **23**, 2082 (1981).
18. V. N. Smelyanskiy, A. G. Petukhov, and V. V. Osipov, *Phys. Rev. B* **72**, 081304(R) (2005).
19. H. Riemann, N. V. Abrosimov, and N. Notzel, *ECS Transactions* **3**(4), 53 (2006).
20. Н. Н. Зиновьев, А. В. Андрианов, В. Ю. Некрасов, В. А. Петровский, Л. В. Беляков, О. М. Сресели, G. Hill, and J. M. Chamberlain, *ФТП* **36**, 234 (2002).
21. R. A. Faulkner, *Phys. Rev.* **184**, 713 (1969).
22. P.-C. Lv, R. T. Troeger, T. N. Adam, S. Kim, J. Kolodzey, I. N. Yassievich, M. A. Odnoblyudov, and M. S. Kagan, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 22 (2004).
23. D. Labrie, M. L. W. Thewalt, I. J. Booth, and G. Kirczenow, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1882 (1988).
24. M. A. Green, *AIP Advances* **3**, 1112104 (2013).
25. R. Huber, B. A. Schmid, Y. R. Shen, D. S. Chemla, and R. A. Kaindl, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017402 (2006).
26. D. F. Nelson, J. D. Cuthbert, P. J. Dean, and D. G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1262 (1966).
27. R. Sauer, *J. of Lumin.* **12/13**, 495 (1975).