

Внутриэкситонное и внутрицентровое терагерцовое излучение при межзонном фотовозбуждении легированного кремния

А. В. Андрианов¹⁾, А. О. Захарьин, А. Г. Петров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 30 марта 2018 г.

Исследована терагерцовая фотолюминесценция кремния, легированного бором и фосфором, в условиях межзонного фотовозбуждения при низких температурах. В спектрах терагерцового излучения обнаружены линии излучательных переходов между уровнями свободных экситонов и переходов между уровнями мелких примесных центров, интенсивность которых имеет разные зависимости от температуры и интенсивности возбуждения. Обнаружено, что при температуре вблизи температуры жидкого гелия ($T \sim 5$ К) спектр терагерцового излучения демонстрирует широкую полосу (ширина полосы порядка 18–20 мэВ) с максимумом при энергии порядка 20–22 мэВ, обусловленную, по-видимому, излучательными переходами неравновесных носителей заряда из состояний континуума в состояние электронно-дырочной жидкости.

DOI: 10.7868/S0370274X18090047

На протяжении последних двух десятков лет ведутся интенсивные исследования в области электромагнитных волн терагерцового (ТГц) диапазона (с частотами от 0.1 до 15 ТГц), что обусловлено перспективами применения ТГц излучения в различных областях науки и техники. Серьезное внимание уделяется поиску путей создания ТГц источников различного типа [1]. Одна из возможных схем относительно простого ТГц эмиттера может быть реализована с использованием излучательных переходов между уровнями мелких примесей в полупроводниках. Внутрицентровые ТГц излучательные переходы возникают при энергетической релаксации неравновесных носителей, созданных в разрешенной зоне в результате ударной ионизации примесей в электрическом поле [2–4] или при фотоионизации примесей излучением CO₂-лазера [5]. На внутрицентровых переходах в Ge и Si была продемонстрирована ТГц лазерная генерация [4–6].

Нами впервые было показано, что внутрицентровые ТГц излучательные переходы могут возбуждаться также в условиях межзонной оптической накачки полупроводников, легированных мелкими примесями, и такая примесная ТГц фотолюминесценция (ФЛ) была обнаружена в целом ряде материалов [7–9]. Природа примесной ТГц ФЛ тесно связана с процессами рекомбинации неравновесных электронов и дырок с участием примесных центров. Такая рекомбинация приводит к образованию заряжен-

ных примесных центров и свободных носителей, последующий захват которых на заряженные примеси сопровождается ТГц излучением [7, 8].

Необходимо подчеркнуть, что процессы энергетической релаксации неравновесных электронов и дырок при связывании их в свободные экситоны и при захвате неравновесных носителей на притягивающие мелкие примесные центры имеют много общего [10]. Поэтому при захвате неравновесных носителей в экситоны должны иметь место ТГц излучательные переходы между уровнями состояний свободного экситона, аналогично внутрицентровым излучательным переходам в мелких примесных центрах. Недавно внутриэкситонное ТГц излучение было экспериментально обнаружено в условиях межзонного фотовозбуждения высокочистого кремния при гелиевых температурах [11].

В настоящей работе приводятся результаты исследования ТГц фотолюминесценции в легированном кремнии в ситуации, когда сосуществует внутрицентровое и внутриэкситонное ТГц излучение.

Основные измерения проводились на кристаллах кремния с удельным сопротивлением $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (300 К), легированных бором ($N_A - N_D \sim 1.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Ряд контрольных экспериментов был выполнен на кремнии с фосфором с удельным сопротивлением также $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ($N_D - N_A \sim 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Образцы для исследований были приготовлены в виде отполированных химико-механическим методом пластин ориентации (111) толщиной 0.4 мм и имели поперечные размеры

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

$5 \times 7 \text{ мм}^2$. Образцы размещались в гелиевом оптическом криостате с регулируемой температурой, оптимизированном для ТГц области спектра. Источником межзонного фотовозбуждения служил 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. Максимальная интенсивность фотовозбуждения составляла 2 Вт/см^2 . Основные измерения ТГц фотолюминесценции проводились в геометрии “на проход”, но контрольные эксперименты проводились 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 $5\text{--}350 \text{ см}^{-1}$, описанного в деталях в [12]. 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 (75 Гц).

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности интегральной ТГц ФЛ кремния с бором от температуры. Обращает на себя внимание ярко выраженная немонотонность температурной зависимости сигнала ТГц ФЛ. Виден острый максимум сигнала ТГц излучения при температуре порядка 16 К, в котором интенсивность ТГц ФЛ превосходит почти в 3 раза ее значение при температурах 5 или 40 К. Серия спектров ТГц излучения, измеренных в интервале температур 5–40 К, приведена на рис. 2. Можно видеть, что форма спектра ТГц ФЛ также претерпевает значительные изменения с ростом температуры. При $T = 5 \text{ К}$ спектр излучения представляет собой широкую полосу (ширина полосы порядка 18–20 мэВ) с максимумом при энергии порядка 22 мэВ. Примечательно, что при $T = 15 \text{ К}$ в спектре ТГц излучения основной является относительно узкая линия с максимумом при 11.5 мэВ с заметной высокоэнергетической асимметрией. При дальнейшем повышении температуры интенсивность линии при 11.5 мэВ падает. Спектральное положение и форма линии излучения при 11.5 мэВ позволяет отнести ее к излучательным переходам между $2P$ и $1S$ состояниями свободных экситонов в кремнии [11]. Тонкая структура линий внутриэкситонных $2P \rightarrow 1S$ излуча-

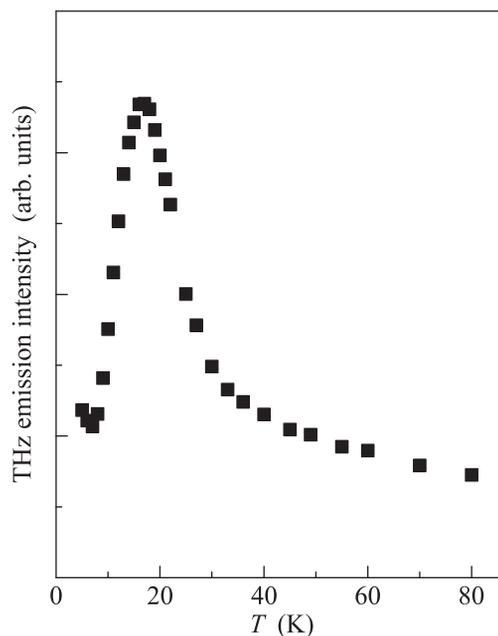


Рис. 1. Зависимость сигнала интегральной ТГц ФЛ в Si(B) от температуры при интенсивности фотовозбуждения 2 Вт/см^2

тельных переходов, отчетливо наблюдавшаяся в [11] в кристаллах кремния с концентрацией остаточных примесей менее 10^{12} см^{-3} , в легированном кремнии (с $N_A - N_D \sim 1.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) не разрешается (см. рис. 2), вероятно вследствие дополнительного неоднородного уширения. В этих условиях внутриэкситонная ТГц ФЛ проявляется в спектре как единая асимметричная линия с максимумом при энергии порядка 11.5 мэВ.

Интересно, что при $T \geq 25 \text{ К}$ спектр ТГц ФЛ демонстрирует серию дополнительных узких линий (см. рис. 2). Энергии этих узких линий характерны для внутрицентровых излучательных переходов в мелких примесных центрах в кремнии. В частности, спектральное положение линий ТГц излучения при 30.4, 34.5, 38.3 и 39.6 мэВ, отчетливо проявляющихся в спектрах излучения Si(B) при повышенных температурах (25–40 К, см. рис. 2), находится в хорошем согласии с так называемой $3/2$ -серией внутрицентровых излучательных переходов в акцепторах бора, хорошо известной из данных по поглощению дальнего ИК-излучения в Si(B) [13]. Сравнительно слабые линии с максимумами при 26.2 и 27.6 мэВ, наблюдаемые в спектре ТГц ФЛ Si(B) при повышенных температурах (см. рис. 2), не удается отнести к внутрицентровым переходам в акцепторах бора. С другой стороны, нельзя полностью исключить то, что данные линии обусловлены излучательными перехо-

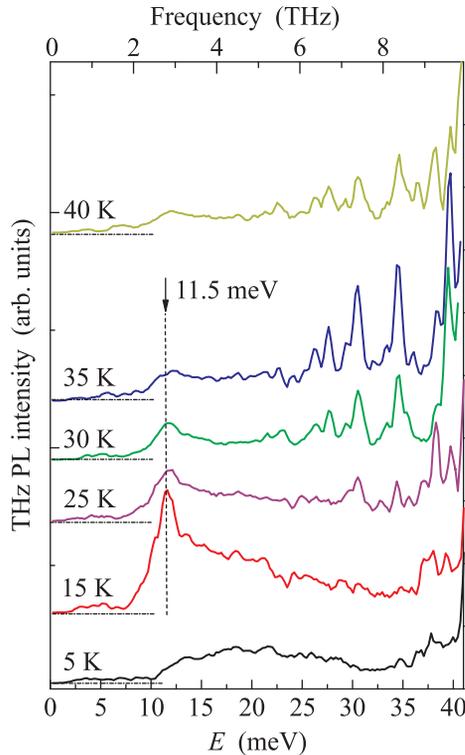


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры ТГц ФЛ в Si(B), измеренные при разных температурах. Интенсивность фотовозбуждения 2 Вт/см^2 . Спектры смещены по вертикали для ясности. Штрихпунктирные горизонтальные линии соответствуют уровню нулевого сигнала. Спектры нормированы на спектральную чувствительность измерительной системы

дами в компенсирующих донорных примесях, и, в частности, в центрах фосфора (линии с энергиями 26.2 и 27.6 мэВ могут быть связаны соответственно с $2P_{+/-} \rightarrow 1S(E)$ и $2P_{+/-} \rightarrow 1S(T_2)$ переходами в центрах фосфора [14]).

На рис. 3 показана зависимость интегральной интенсивности ТГц ФЛ в Si(B) при температурах 5, 15 и 35 К от интенсивности фотовозбуждения. Хорошо видно, что при $T = 35 \text{ К}$, когда в спектр излучения существенный вклад вносят внутрицентровые излучательные переходы, зависимость интенсивности ТГц излучения от интенсивности накачки сублинейна и может быть аппроксимирована степенным законом с показателем степени порядка 0.5. Такой сублинейный закон характерен для примесной ТГц ФЛ в полупроводниках [7, 8]. При $T = 15 \text{ К}$, когда спектр ТГц ФЛ формируется главным образом за счет внутриэкситонных излучательных переходов, интенсивность ТГц излучения практически линейно зависит от интенсивности накачки (см. рис. 3), что и следует ожидать при внутриэкситонном механизме излучения и ранее наблюдалось эксперименталь-

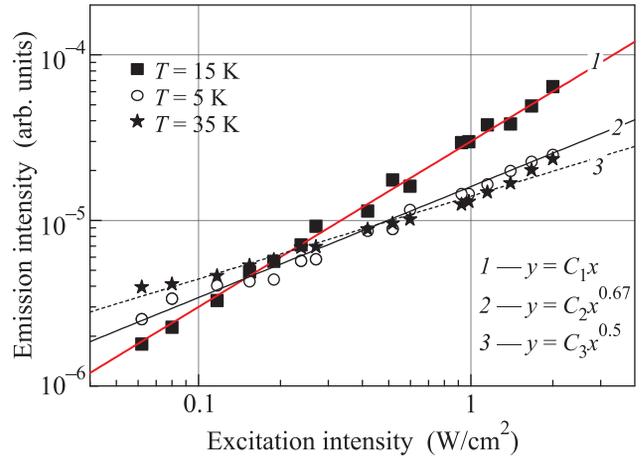


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость интегральной интенсивности ТГц ФЛ в Si(B) от интенсивности фотовозбуждения при нескольких температурах. Линии 1, 2 и 3 есть результат аппроксимации экспериментальных данных степенными функциями; C_1 , C_2 , C_3 – константы

но [11]. В случае температуры 5 К, в ситуации когда спектр ТГц ФЛ представляет собой широкую полосу с максимумом при энергии порядка 22 мэВ, интенсивность ТГц излучения также сублинейно зависит от интенсивности накачки и эта зависимость может быть аппроксимирована степенным законом с показателем степени порядка 0.67 (см. рис. 3).

Наблюдаемые закономерности в поведении ТГц ФЛ легированного кремния могут быть объяснены следующим образом. При низких температурах (включая $T \sim 5 \text{ К}$) созданные межзонной накачкой неравновесные электроны и дырки быстро переходят в состояние электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ). В легированном материале пороги появления ЭДЖ по интенсивности накачки становятся низкими [15] и интенсивность фотовозбуждения порядка 2 Вт/см^2 оказывается вполне достаточной для образования ЭДЖ. В этих условиях концентрация свободных экситонов очень мала. Широкая полоса излучения при 22 мэВ в спектре ТГц излучения при 5 К (см. рис. 2), вероятно, формируется в результате излучательных переходов неравновесных носителей заряда из состояний континуума в состояние ЭДЖ. Таким механизмом формирования излучения, возможно, и обусловлена наблюдаемая при $T = 5 \text{ К}$ сублинейная зависимость интенсивности ТГц ФЛ от интенсивности накачки. Концентрация свободных экситонов сильно возрастает с ростом температуры за счет “испарения” их с поверхности капель ЭДЖ. В результате при $T \sim 15 \text{ К}$ в спектре ТГц ФЛ основной становится интенсивная линия внутриэкситонных излучательных переходов при 11.5 мэВ. На-

блюдаемый резкий максимум в температурной зависимости интегральной интенсивности ТГц ФЛ (см. рис. 1) отражает эффект “испарения” экситонов с поверхности ЭДЖ и соответствующий рост внутриэкситонного ТГц излучения. Дальнейшее повышение температуры приводит к распаду ЭДЖ и диссоциации экситонов. Важно добавить, что температура порядка 24 К является критической температурой для образования ЭДЖ в кремнии [16]. Изменения условий рекомбинации неравновесных носителей заряда при температурах выше 25 К приводят к тому, что существенным становится вклад процессов рекомбинации неравновесных носителей с участием примесных центров. Как следствие этого, внутрицентровые излучательные переходы в акцепторных центрах, возбуждаемые за счет процессов, аналогичных рассмотренным в [7–9], становятся отчетливо видны в спектре ТГц ФЛ при повышенных температурах (см. рис. 2).

Аналогичные закономерности в поведении ТГц ФЛ наблюдались и для кристаллов Si(P). В случае Si(P) также видна трансформация спектра излучения от широкой полосы при энергии порядка 20 мэВ к узкой асимметричной линии при 11.5 мэВ, а затем к серии узких линий внутрицентровых переходов при повышении температуры (см. рис. 4).

Таким образом, ТГц фотолюминесценция кремния, легированного мелкими примесными центрами (бором или фосфором), в условиях межзонного фотовозбуждения при гелиевых температурах обусловлена как внутриэкситонными, так и внутрицентровыми излучательными переходами. Внутриэкситонная и внутрицентровая ТГц ФЛ по разному зависят от температуры и интенсивности фотовозбуждения. При температуре вблизи температуры жидкого гелия ($T \sim 5$ К) спектр ТГц ФЛ демонстрирует широкую полосу излучения (ширина полосы порядка 18–20 мэВ) с максимумом при энергии порядка 20–22 мэВ, обусловленную, по-видимому, излучательными переходами неравновесных носителей заряда из состояний континуума в состояние электронно-дырочной жидкости. С повышением температуры резко возрастает интенсивность внутриэкситонного ТГц излучения вследствие сильного роста концентрации свободных экситонов в результате “испарения” их с поверхности ЭДЖ, что приводит к появлению острого максимума в температурной зависимости интенсивности излучения при $T \sim 16$ К. При $T > 25$ К вследствие распада ЭДЖ и диссоциации экситонов основными в спектрах ТГц ФЛ становятся излучательные переходы внутри примесных центров.

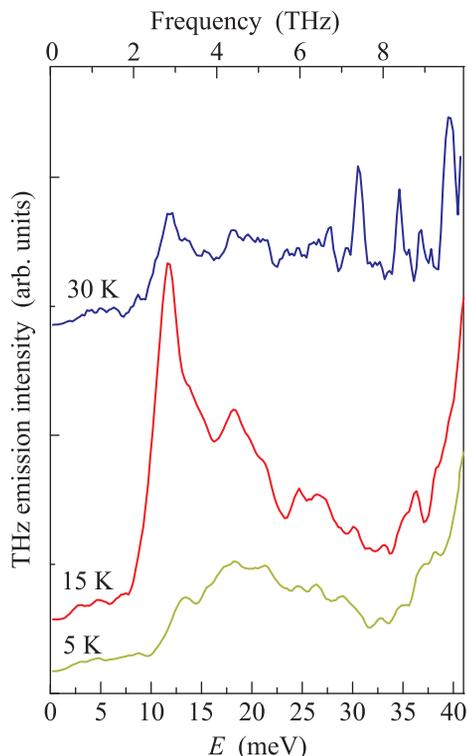


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры ТГц ФЛ в Si(P), измеренные при разных температурах. Интенсивность фотовозбуждения 2 Вт/см². Спектры смещены по вертикали для ясности. Спектры нормированы на спектральную чувствительность измерительной системы

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект # 18-02-00002).

1. M. Hangyo, Jap. J. Appl. Phys. **54**, 120101 (2015).
2. I. Melngailis, G.E. Stillman, J.O. Dimmock, and C.M. Wolf, Phys. Rev. Lett. **23**, 1111 (1969).
3. T.V. Adam, R.T. Troeger, S.K. Ray, P.-C. Lv, and J. Kolodzey, Appl. Phys. Rev. **83**, 1713 (2003).
4. Yu. P. Gousev, I. V. Altukhov, K. A. Korolev, V. P. Sinis, M.S. Kagan, E.E. Haller, M.A. Odnobludov, I. N. Yassievich, and K.-A. Chao, Appl. Phys. Lett. **75**, 757 (1999).
5. 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).
6. H.-W. Hubers, S.G. Pavlov, M. Greiner-Bar, M.H. Rummel, M.F. Kimmit, R.Kh. Zhukavin, H. Riemann, and V.N. Shastin, Phys. Stat. Solidi B **233**, 191 (2002).
7. A.O. Zakhar'in, A.V. Andrianov, A.Yu. Egorov, and N.N. Zinov'ev, Appl. Phys. Lett. **96**, 211118 (2010).
8. A.O. Захарьин, А.В. Бобылев, А.В. Андрианов, ФТП **46**, 1158 (2012).

9. А. В. Андрианов, А. О. Захарьин, Р. Х. Жукавин, В. Н. Шагин, Н. В. Абросимов, А. В. Бобылев, Письма в ЖЭТФ **100**, 876 (2014).
10. В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Ясиевич, ЖЭТФ **78**, 1240 (1980).
11. A. V. Andrianov and A. O. Zakhar'in, Appl. Phys. Lett. **112**, 041101 (2018).
12. Н. Н. Зиновьев, А. В. Андрианов, В. Ю. Некрасов, Л. В. Беляков, О. М. Сресели, Г. Хилл, Дж. М. Чемберлен, ФТП **36**, 234 (2002).
13. A. Onton, P. Fisher, and A. K. Ramdas, Phys. Rev. **183**, 686 (1967).
14. S. Jagannath, Z. W. Grabowski, and A. K. Ramdas, Phys. Rev. B **23**, 2082 (1981).
15. А. С. Алексеев, В. С. Багаев, Т. И. Галкина, О. В. Голвин, Н. А. Пенин, ФТП **12**, 3516 (1970).
16. A. Forchel, B. Laurich, J. Wagner, W. Schmid, and T. L. Reinecke, Phys. Rev. B **25**, 2730 (1982).