

СПЕКТРЫ ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИПА $H^- - H^+$ И ПСЕВДОПЕРЕСЕЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТЕРМОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

*В.Н.Александров, Е.М.Гершензон, В.А.Заяц¹⁾
А.П.Мельников, Р.И.Рабинович, Н.А.Серебрякова,
Ю.В.Товмач¹⁾*

Показано, что при низких температурах и примесном подсвете в полупроводниках за счет прыжков "лишнего" носителя по нейтральным центрам в направлении притягивающего образуются примесные комплексы типа $H^- - H^+$, в оптическом спектре которых проявляются псевдопересечения ионного и гомеопольярных термов.

Недавно в спектральных измерениях полупроводников были обнаружены аналоги отрицательного иона водорода H^- (отрицательные доноры D^- и положительные акцепторы A^+) и примесные молекулярные комплексы типа H_2^+ и H_2^- с характерными расстояниями между "ядрами" (примесями), отличными, вообще говоря, от среднего $R_c = (4\pi N/3)^{-1/3}$, N –

¹⁾Сотрудники физического институт им. П.Н.Лебедева АН СССР.

концентрация примесей (см. [1] и ссылки там). При этом примесные молекулы типа H_2 наблюдались лишь в основном состоянии. Ниже показывается, что в полупроводниках может существовать еще один примесный комплекс – аналог молекулы H_2 в ионном состоянии – $H^- - H^+$.

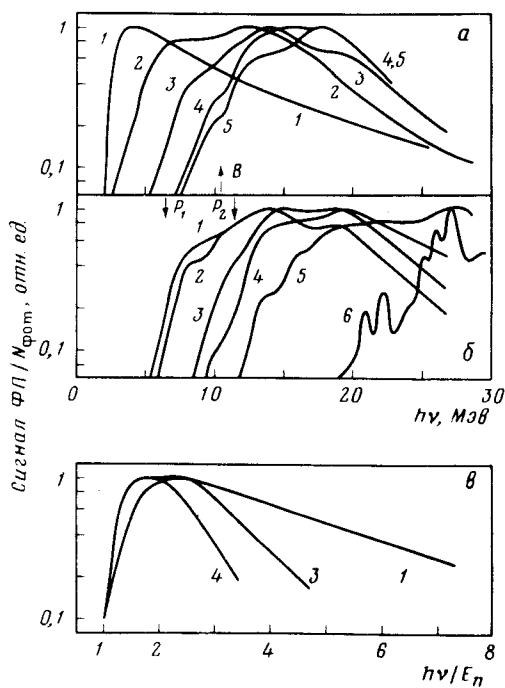


Рис. 1. Спектры ФП: *a* – Si: В при $T = 2K$ с N см $^{-3}$: 1 – $8 \cdot 10^{13}$; 2 – $8 \cdot 10^{15}$; 3 – $2 \cdot 10^{16}$; 4 – $6 \cdot 10^{16}$; 5 – 10^{17} ; *б* – Si: Рс $N = 9 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ при различных T , К: 1 – 2; 2 – 3,2; 3 – 4,8; 4 – 6,8; 5 – 8; 6 – 15; *в* – спектры ФП рис. 1, *a* в масштабе $h\nu/E_{\Pi}$

Предположение о возможности образования таких комплексов было высказано нами в [2] для объяснения наблюдавшегося с ростом N увеличения энергии фотоотрыва электронов (E_{Φ}) от H^- -подобных центров [2 – 4]. Однако, в [3, 4] этот эффект приписывается проявлению комплексов типа H_2^- или верхней зоны Хаббарда. В настоящей работе изучаются условия образования $H^- - H^+$ -комплексов и характерные для них спектральные особенности, обусловленные псевдопересечениями термов. Показано, что наличие $H^- - H^+$ -комплексов объясняет и экспериментальные данные [3, 4].

Исследование спектров фотопроводимости (ФП) образцов Si: В и Si: Р с $N = 10^{14} \div 10^{17}$ см $^{-3}$ и компенсацией $K \lesssim 0,01$ проводилось с помощью фурье-спектрометра Grubb Parsons МК-3 при $T = 1,5 \div 20K$ в условиях фонового подсвета. На рис. 1, *a, б* приведены типичные спектры при различных N и T . Для $N > 10^{15}$ см $^{-3}$ в спектрах проявляется структура из нескольких широких пиков; с ростом N и T относительно увеличиваются наиболее коротковолновые из них. На рис. 1, *в* некоторые спектры рис. 1, *a* даны в масштабе $h\nu/E_{\Pi}$ (E_{Π} – энергия порога ФП, которая принята равной энергии излучения, соответствующей 0,1 максимального сигнала ФП). Видно, что с ростом E_{Π} спектр ФП относительно обужается, а коротковолновый край становится более крутым. На рис. 2 приведены зависимости E_{Π}/E_i от R_c/a_0 (a_0 – радиус нейтральной примеси, E_i – энергия связи лишнего электрона для изолированного H^- -подобного центра),

на рис. 3 — зависимости $E_{\Pi}(T)$. Отметим, что наблюдается ослабление зависимости E_{Π} от N и T при характерных значениях E_{Π} , определяемых видом примеси.

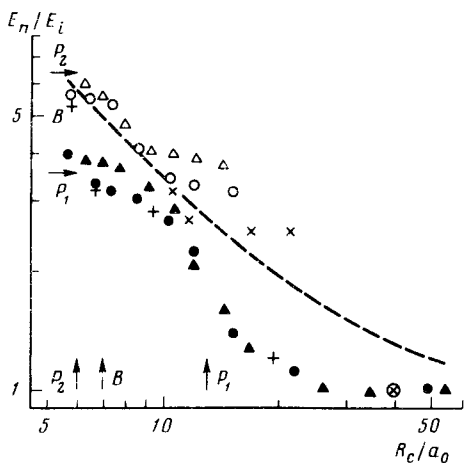


Рис. 2. Зависимости E_{Π}/E_i от R_c/a_0 для Si: B ($E_i = 2$ мэВ, $a_0 = 23\text{Å}$) при T , К: \blacktriangle — 2, \triangle — 6; Si: P ($E_i = 1,8$ мэВ, $a_0 = 20\text{Å}$) при T , К: \bullet , $+$ — 2, \circ — 6 и Ge: Sb ($E_i = 0,62$ мэВ, $a_0 = 43\text{Å}$) при T , К: \odot — 0,38, \times — 1,5. Значения E_{Π}/E_i для Si: P — $+$ и Ge: Sb получены из данных [3, 4, 8]

Приведенные результаты могут быть объяснены с помощью следующей модели на примере полупроводника n -типа. При $K \ll 1$ и N_{D^+} , N_{D^-} , $N_{A^-} \ll N_{D^0}$ для доноров D^0 , находящихся в сфере радиуса $R_+ \approx \approx R_-$ от ближайшего D^+ или A^- -центра, $E_{\Phi} > E_i$ и $E_{\Phi} < E_i$ соответственно ($R_+ \approx N_{D^+}^{-1/3} \gg N_{D^0}^{-1/3} \approx R_c$). Для остальных доноров (их большинство) $E_{\Phi} \approx E_i$. Захваченные на D^- -уровни "лишние" электроны могут прыгать, испуская акустические фононы, по нейтральным центрам к ближайшему D^+ -центру с вероятностью $W_{\text{пр}} \sim \exp(-aR_c/a_-)$, где $a \approx 1$, a_- — радиус D^- -центра. Кроме того, D^- -уровни опустошаются термически с вероятностью $W_T \sim \exp(-E_{\Phi}/kT)$. При $W_{\text{пр}} \gg W_T$ D^- -центры "приближаются" к D^+ -центрам. В результате образуются комплексы $D^- - D^+$ (аналогичные молекуле H_2 в ионном состоянии $H^- - H^+$ [5] с расстояниями между ядрами $R < R_+$ и

$$E_{\Phi}(R) = E_i + e^2/\kappa R, \quad (1)$$

e — заряд электрона, κ — диэлектрическая постоянная. С ростом N и T увеличиваются $W_{\text{пр}}$ и W_T и соответственно возрастает относительное число комплексов $D^- - D^+$ с $R \lesssim R_c \ll R_+$ и $E_{\Phi} \gtrsim E_c \equiv E_i + e^2\kappa R_c$, что приводит к сдвигу длинноволновой границы ФП на рис. 1, а, б. Одновременно должна меняться частотная зависимость сечения фотоотрыва $\sigma(h\nu, R)$ электронов от комплекса $D^- - D^+$, что и приводит к обужению спектров ФП рис. 1, в. Проведенный нами расчет показывает, что уже при $R/a_0 \lesssim 30$ $\sigma(h\nu, R)$ существенно отличается от $\sigma(h\nu, \infty)$ изолированного центра [6]: положение максимума почти совпадает с порогом, $h\nu_{\text{макс}} = (1,1 - 1,2)E_{\Pi}$ коротковолновый край спадает быстрее.

Справедливость развитой модели подтверждается наличием структуры в спектрах рис. 1, а, б и отличием зависимости $E_{\Pi}/E_i (R_c/a_0)$ от кулоновской (1) при характерных значениях E_{Π} (на рис. 2 кулоновская зависимость дана штриховой линией). На наш взгляд, эти факты являются проявлением известных для молекулярных систем [5, 7] псевдопересечений ионного и гомеополярных термов (на одном атоме электрон в основном состоянии, на другом – в возбужденном), происходящих при $R = R_x$, когда значения E_{Φ} совпадают с энергиями возбужденных состояний примесных атомов. Из качественных соображений [7] и вариационных расчетов [5] следует, что в области ΔR_x вблизи R_x зависимости $E_{\Phi}(R)$ слабая, плотность состояний $g(E)$ имеет максимум, а размер области ΔR_x растет с уменьшением R_x . На рис. 1, а, б, 2, 3 стрелками отмечены положения соответствующих примесных (атомных) уровней фосфора (P_1 и P_2) и бора (В) в Si, а на рис. 2 также и значения $R_c = R_x$, при которых должны происходить псевдопересечения с соответствующими уровнями. Видно, что при $7 < R_c/a_0 < 20$ ($E_{\Pi}/E_i < 6$) положение особенностей в спектрах ФП коррелирует с энергией примесных атомных уровней, а расчетные и экспериментальные значения R_c/a_0 соответствующие псевдопересечениям, находятся в согласии. Наблюдаемые на зависимостях $E_{\Pi}(R_c)$ и $E_{\Pi}(T)$ плато для Si: P ($E_{\Pi} = 9,5$ мэВ; 5,8 мэВ) и для Si: В ($E_{\Pi} = 8$ мэВ) соответствуют уровням: $2p_0$ ($E = 11,5$ мэВ), $2p_{\pm}$ ($E = 6,4$ мэВ) и $2\Gamma_8^-$ ($E = 10,5$ мэВ).

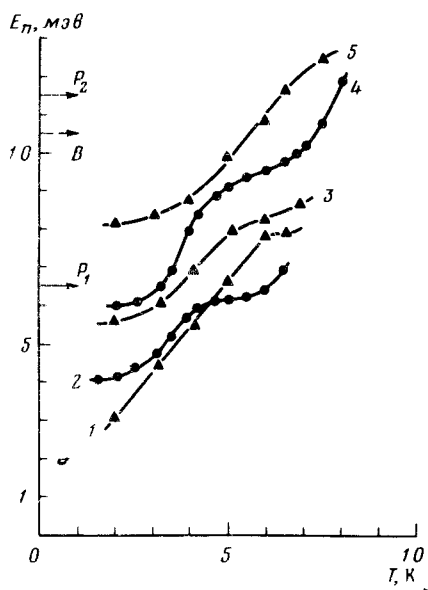


Рис. 3. Зависимости $E_{\Pi}(T)$ для Si: В- \blacktriangle и Si: P- \bullet с $N, \text{см}^{-3}$: 1 - $8 \cdot 10^{15}$; 2 - $2 \cdot 10^{16}$; 3 - $2 \cdot 10^{16}$; 4 - $9 \cdot 10^{16}$; 5 - 10^{17}

Температурная область существования рассмотренных эффектов также не противоречит развитой модели: при $T > 10$ К комплексы $D^- - D^+$ термически разрушаются и в спектрах ФП при $h\nu < 30$ мэВ наблюдаются только линии фототермической ионизации электронов с триплетного и дублетного уровней $1s$ -состояний [9].

В заключение отметим, что наличием комплексов $D^- - D^+$ объясняются также результаты работ [3, 4] (часть которых использованы на рис. 2) и данные по изменению вида спектра ФП и E_{Π} при одноосном сжатии [4]: сжатие приводит к уменьшению перекрытия анизотропных волновых функций D^- -состояний, вероятности прыжка $W_{\text{пр}}$ [10] и доли D^- -центров с $E_{\text{ф}} > E_i$.

Московский
государственный педагогический институт
им. В.И.Ленина

Поступила в редакцию
3 июля 1978 г.

Литература

- [1] Е.М.Гершензон. УФН, **122**, 164, 1977. К.К.Вагай, I. R. Birch и др. J. Phys. C., **8**, 530, 1975; I. Golka. J. Phys. C, **7**, L407, 1974.
 - [2] В.Н.Александров, Е.М.Гершензон, А.П.Мельников, Р.И.Рабинович, Н.А.Серебрякова. Письма в ЖЭТФ, **22**, 573, 1975.
 - [3] P. Norton. J. Appl. Phys., **47**, 308, 1976; Phys. Rev. Lett., **37**, 164, 1976.
 - [4] M. Taniguchi, M. Hiräno, S. Narita. Phys. Rev. Lett., **35**, 1095, 1975; S. Narita, M. Taniguchi. Phys. Rev. Lett., **36**, 913, 1976.
 - [5] W. Kolos. J. Mol. Spectr., **62**, 429, 1976.
 - [6] В.Н. Armstrong. Phys. Rev., **131**, 1132, 1963.
 - [7] Е.Е.Никитин, Б.М.Смирнов. УФН, **124**, 201, 1978.
 - [8] M. Taniguchi, S. Narita. J. Phys. Soc. Jap., **43**, 1262, 1977.
 - [9] R.L. Aggarwal. Solid St. Comm., **2**, 163, 1964.
 - [10] Б.И.Шкловский. ФТП, **6**, 1197, 1972.
-