

СИНГЛЕТНЫЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ ЭКСИТОННО-ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

И. С. Горбань, В. А. Губанов, А. И. Крохмаль

Приближения, на основе которых рассматриваются экситонно-примесные комплексы в кристаллах, обычно не учитывают обменного, спин-орбитального и других взаимодействий моментов [1]. Это оправдано для комплексов достаточно большого радиуса. Экспериментально найдено [2, 3], что в некоторых случаях энергетический спектр экситонно-примесных комплексов имеет структуру, обусловленную $j-j$ взаимодействием электрона и дырки. Это взаимодействие актуально в кристаллах с достаточно большим спин-орбитальным расщеплением валентной зоны. В противном случае возможны и другие типы взаимодействий. Следует ожидать, что в экситонно-примесных комплексах достаточно малого радиуса, значительную роль будет играть обменное взаимодействие, подобное тому, которое рассматривалось для свободных экситонов [4, 5].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы установить сам факт существования указанных выше взаимодействий и определить соотношение между ними для трехчастичных экситонно-примесных комплексов в полупроводниках.

Подходящим объектом для этой цели является карбид кремния. В одном из его политипов α -SiC (6H) край поглощения обусловлен непрямыми переходами, спин-орбитальное расщепление валентной зоны около 0,005 эв, а кристаллическое — больше 0,030 эв [6, 7]. Азот образует донорные состояния и может занимать в решетке α -SiC (6H) три неэквивалентных положения. Для каждого из них ближайшим является тетраэдрическое окружение, но в направлении оптической оси расстояния от тетраэдров до ближайших узлов существенно отличаются. Поэтому каждый атом примеси замещения находится в поле симметрии C_{3v} . Такой же симметрией обладает и элементарная ячейка.

На каждом из неэквивалентных доноров образуются трехчастичные экситонно-примесные комплексы, дающие при низких температурах спектр люминесценции, изображенный кривой I на рис. 1. Линии A, B, C соответствуют бесфононным переходам экситонов, локализованных на неэквивалентных донорах соответственно типа A, B и C. Каждая линия вместе с полосами фононных повторений (некоторые из них отмечены на рисунке) образует спектральную серию. В состав каждой серии входят линии A-90, B-90 и C-90, которые соответствуют переходам с возбуждением локальных колебаний примесных центров (азота) [7].

На рис. 1 кривыми II-1 и III-1 изображены спектры поглощения тех же кристаллов для $E \perp C$ и $E \parallel C$. Такие спектры наблюдались авторами ранее [8]. Существенно, что в исследованных кристаллах в области люминесцентных серий (A, B, C) никаких линий поглощения не наблюда-

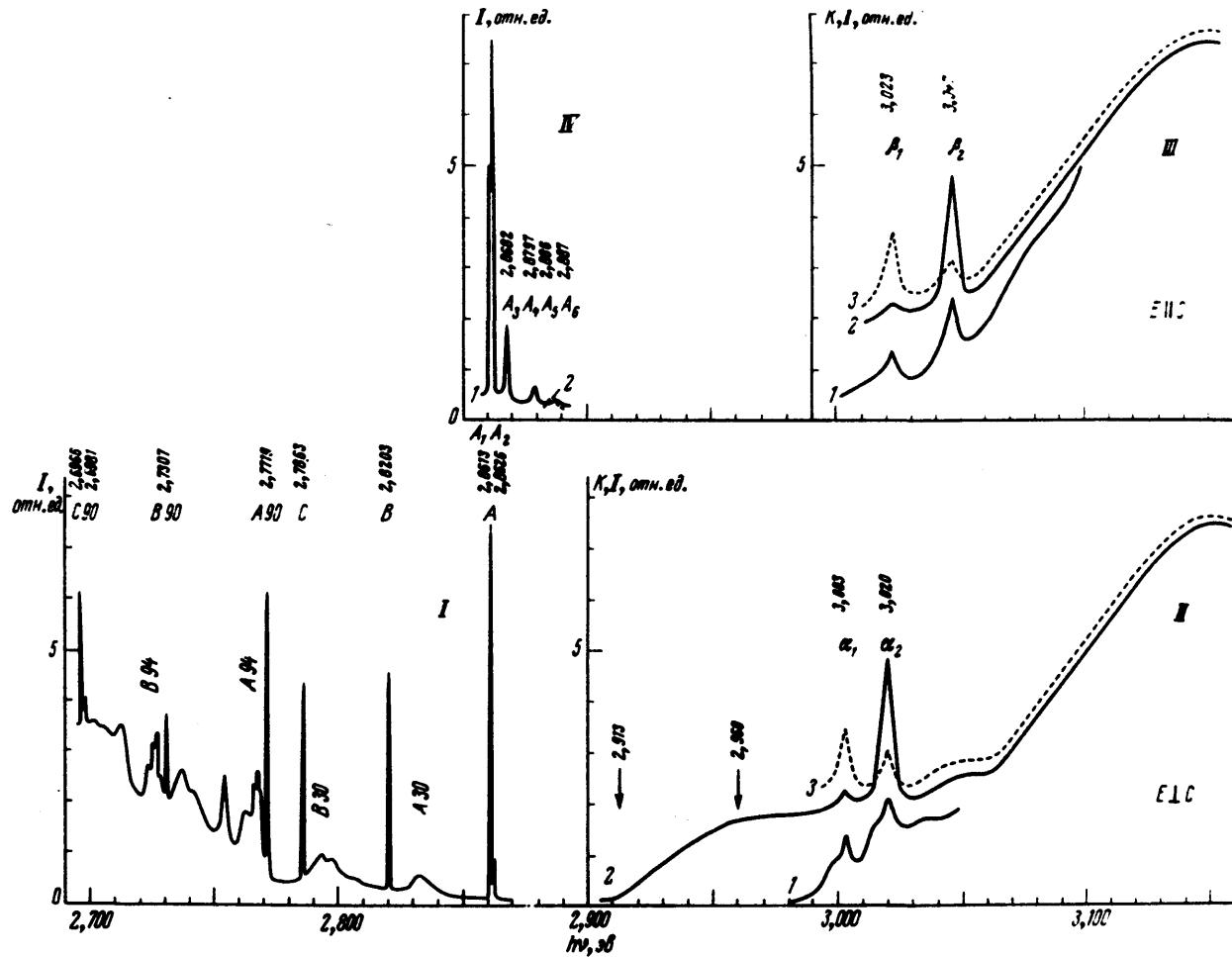


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции [I ($T = 4,2^\circ\text{K}$, $E \perp C$), IV ($T = 77^\circ\text{K}$: 1 - $E \perp C$, 2 - $E \parallel C$)], поглощения ($T = 77^\circ\text{K}$: II - 1 - $E \perp C$, III - 1 - $E \parallel C$) и функции возбуждения для А-комплексов ($T = 77^\circ\text{K}$: II - 2 - $E \perp C$, III - 2 - $E \parallel C$) и для В-комплексов ($T = 77^\circ\text{K}$: II - 3 - $E \perp C$, III - 3 - $E \parallel C$) монокристаллов $\alpha\text{-SiC}(6H)$. К, I - коэффициент поглощения и интенсивность

ется. Кривые II – 2 и III – 2 изображают измеренные при двух поляризациях функции возбуждения линии А. Аналогичные функции возбуждения получаются и для линий А-90. Кривые II – 3 и III – 3 также являются функциями возбуждения, но относятся к линии В или В-90. Попытки измерить функцию возбуждения для линии С оказались менее успешными, так как эта линия слаба и расположена на довольно интенсивном фоне фоновых повторений предыдущих серий. Иногда удавалось наблюдать особенность для $E \perp C$ при 2,960 эв.

Данные по функциям возбуждения свидетельствуют о том, что в отличие от ранее высказанного предположения [3], линии α_1 и β_1 обусловлены центрами В, а α_2 и β_2 – центрами А. Они связаны с возбужденными состояниями экситонно-примесных комплексов на соответствующих центрах, так как при наблюдаемой узости линий люминесценции (10^{-4} эв) невозможно столь большое стоксово смещение (0,15–0,17 эв) обычного типа. Линии поглощения также недостаточно широкие ($5 \cdot 10^{-3}$ эв). Они не могут быть обусловлены переходами в возбужденные состояния, связанные с наличием у донорных центров уровней с $n = 2$, так как вероятность таких переходов была бы меньше, чем для $n = 1$. Это будет оправдываться и при учете аномального усиления линий поглощения за счет их близости к экситонной зоне [9], так как в исследуемом кристалле имеют место не прямые переходы.

Мы считаем, что линии поглощения обусловлены дипольно разрешенными переходами, а люминесценции – запрещенными. Если допустить, что два соответствующих класса уровней комплексов обусловлены обменным взаимодействием электрона с дыркой, то при учете кристаллического и спин-орбитального расщепления получается схема энергетических состояний, изображенная для А-комплексов на рис. 2. Здесь состояния $1s^{(1)}$ и $1s^{(5)}$ являются уровнями изолированного донора с учетом многодолинного расщепления в тетраэдрическом поле, подобно тому, которое имеет место в кремнии [10], причем минимальное расстояние уровня $1s^{(1)}$ от валентной зоны, как это видно из длинноволновой функции возбуждения, составляет 2,913 эв. Величина многодолинного расщепления для А-центров около 25 мэв. Обменное взаимодействие приводит к образованию синглетов (1P) и триплетов (3P) с энергетическим интервалом между ними 0,15 – 0,16 эв¹). Тонкая структура синглетов и триплетов получается за счет расщепления в кристаллическом поле (C_{3v}) и спин-орбитального взаимодействия. Первое из них близко к 8 мэв, а второе – около 1,3 мэв.

Интересно, что в спектре люминесценции α -SiC (6H) удается наблюдать кроме А-линии еще пять линий, постепенно увеличивающихся в интенсивности по мере повышения температуры [7]. Вид этих линий при температуре 77°К представлен на рис. 1 (кривая IV). В спектре поглощения α -линии также имеют тонкую структуру. Наличие тонкой структуры в люминесценции и поглощении хорошо согласуется со схе-

1) Здесь существенно, что состояние электрона на доноре есть s-состояние, а волновая функция дырки должна быть p-типа в соответствии с симметрией валентной зоны.

мой рис. 2, где относительное положение уровней изображено на основании экспериментальных данных.

Необходимо полагать, что частичное разрешение интеркомбинационных переходов происходит за счет спин-орбитального взаимодействия. При этом отношение силы осциллятора дипольно разрешенных переходов к силе осциллятора интеркомбинационных по порядку величины будет равно отношению квадрата обменного расщепления к квадрату спин-орбитального. Мы непосредственно измерили время затухания А-серии при возбуждении в α_2 -линии поглощения. Оказалось, что $\tau = 8 \cdot 10^{-5}$ сек. Это хорошо согласуется с соответствующими величинами расщепления, если считать, что для дипольно разрешенных переходов $\tau \sim 10^{-8}$ сек.

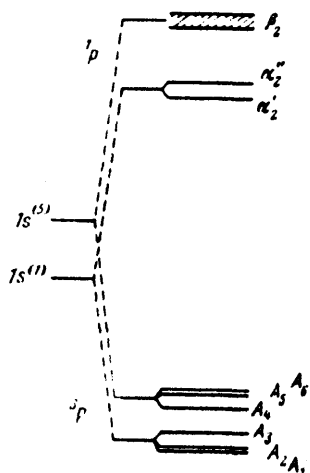


Рис. 2. Схема энергетических состояний для А-комплексов в α -SiC(6H)

Таким образом, впервые на примере кристаллов α -SiC (6H) найдены спектроскопические проявления синглетных и триплетных экситонно-примесных состояний в полупроводниках. Природа этих состояний обусловлена обменным электронно-дырочным взаимодействием, оказавшимся достаточно большим для комплексов небольшого радиуса.

Киевский государственный университет
им. Т.Г.Шевченко

Поступила в редакцию
7 мая 1971 г.

Литература

- [1] D.G.Thomas, G.G.Hopfield. Phys. Rev., 128, 2135, 1962.
- [2] D.G.Thomas, G.G.Hopfield. Phys. Rev., 150, 680, 1966.
- [3] С.Н.Henry, Р.С.Дарл, G.D.Cuthbert. Phys. Rev., 166, 754, 1968.
- [4] Э.И.Рашба. ЖЭТФ, 36, 1701, 1959.
- [5] Г.Е.Пикус, Г.Л.Бир. ЖЭТФ, 60, 195, 1971.
- [6] W.G.Choyke, Lyle Patrick. Phys. Rev. 127, 1868, 1962.
- [7] D.R.Hamilton, W.G.Choyke, Lyle Patrick. Phys. Rev., 131, 127, 1963.
- [8] И.С.Горбань, А.П.Крохмаль. ФТТ, 11, 775, 1969.
- [9] Э.И.Рашба, Г.Э.Гургенишвили. ФТТ, 4, 1029, 1962.
- [10] W.Kohn, G.M.Luttinger. Phys. Rev., 98, 915, 1955 (перев.: Проблемы физики полупроводников, стр. 551, ИИЛ, 1957).