

УДК 621.315.592
© 1991

КИНЕТИКА РАСПАДА ЭКСИТОНОВ, СВЯЗАННЫХ НА ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ ЛОВУШКАХ В КРЕМНИИ, ОБЛУЧЕННОМ НЕЙТРОНАМИ

А. С. Каминский, А. Н. Сафонов, Э. В. Лавров

Исследовалась релаксация рекомбинационного излучения экситонов, связанных на радиационных дефектах в кремнии, облученном тепловыми нейтронами. Обнаружено сильное влияние водорода на дефектообразование в кремнии. Показано, что для всех рассмотренных экситонов кинетика их распада определяется обнаруженными возбужденными состояниями. Высказано предположение о возможности существования «черных» центров.

Настоящая работа является продолжением работы [1], в которой выполнены предварительные исследования фотолюминесценции кремния, облученного нейтронами, и в основном посвящена исследованию кинетики распада экситонов, связанных на изоэлектронных радиационных дефектах, в температурном диапазоне 2—30 К.

Мы будем использовать введенные в [1] обозначения: X — линия рекомбинационного излучения (РИ), B — дефектный комплекс (ДК). Например, X_{10}^1 — линия РИ, отстоящая от бесфононной линии свободного экситона на 11.9 мэВ, а B_{19}^1 — ДК, соответствующий этой линии.

1. Эксперимент

Исследовались бездислокационные образцы чистого и легированного фосфором ($N_P = 10^{14} \text{ см}^{-3}$) кремния, выращенного в атмосфере смеси аргона и водорода или аргона методом бестигельной зонной плавки. Облучение нейтронами производилось в тепловой колонне дозой 10^{17} см^{-2} с кадмиевым числом 300—500. Изотермический отжиг проходил в воздухе в течение 30 мин. Для стационарного фотовозбуждения кристаллов кремния использовалось излучение аргонового лазера ЛГН-404А, а для импульсного — излучение полупроводникового лазера ПКГ-КТ-1ЛД2 мощностью 1.5 Вт в импульсе длительностью 100 нс. Температура образца могла изменяться от 2 до 100 К, а в магнитном поле до $7T$ — от 2 до 4.2 К. Спектральное разрешение установки составляло 30 мкэВ и могло быть улучшено в несколько раз, если математически устранялись искажения, вносимые спектрометром. В качестве фотоприемника РИ использовался охлаждаемый ФЭУ-62 в режиме «счета фотонов». При регистрации фотона на нагрузке ФЭУ появлялся импульс напряжения, который усиливался и подавался на дискриминатор POLON-1502 стандарта САМАС и далее через «ворота» POLON-1504 на счетчик импульсов. Ворота пропускали импульсы только тогда, когда на другой вход приходил стробирующий импульс с заданными временем задержки t_s и длительностью Δt . Зарегистрированное счетчиком число фотоимпульсов фиксировалось в памяти РС. Временное разрешение при этом составляло ~ 100 нс.

В спектрах фотолюминесценции образцов, изготовленных из Si:P ($N_P = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), выращенного в атмосфере смеси аргона и водорода (рис. 1), ярко выражены две узкие полосы (полуширина $\sim 50 \text{ мкэВ}$) X_{80} и X_{19}^1 . В то же время в образцах, выращенных в вакууме или в аргоне, эти линии нами не наблюдались. Поэтому было бы естественно связать их с излучательным распадом экситонов, связанных на ДК, в состав которых, кроме фосфора [1], входит и водород. Однако в [2] линия X_{80} была уверенно зарегистрирована в облученных электронами кристаллах кремния, выращенных в вакууме, т. е. в образцах, концентрация водорода в которых

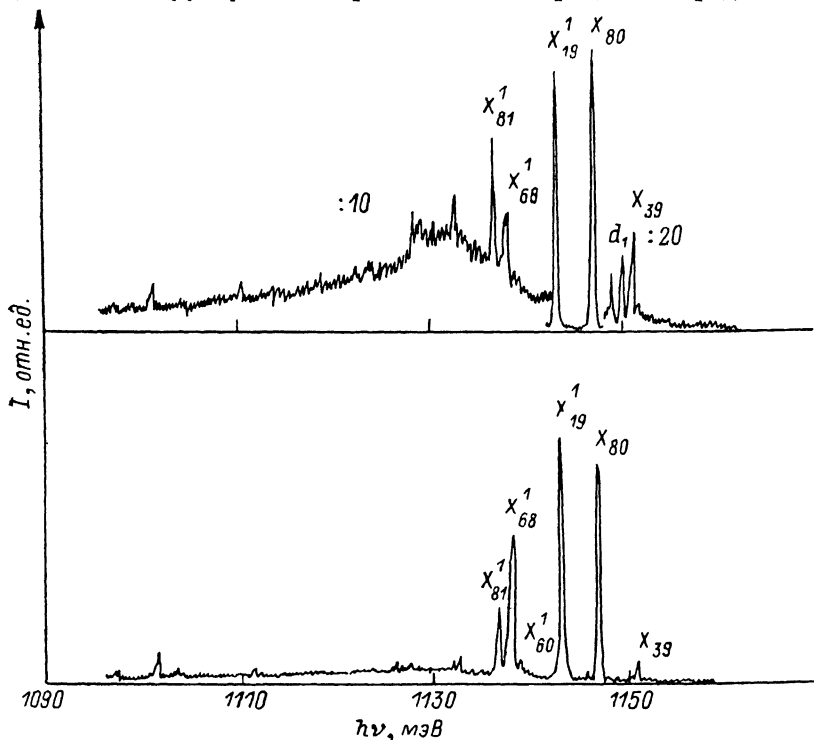


Рис. 1. Спектральное распределение РИ в кремнии, выращенном в атмосфере водорода при $T = 4.2 \text{ К}$ в условиях стационарного фотовозбуждения.

Образцы облучались нейтронами в разных тепловых колоннах. $h\nu(X_{80}) = 1146.91$, $h\nu(X_{19}^1) = 1143.1 \text{ мэВ}$.

должна быть значительно меньше, чем в исследованных нами. Поэтому, несмотря на то что водород сильно влияет на дефектообразование в кремнии, облученном тепловыми нейтронами, его роль осталась невыясненной. Отметим, что большинство линий фотолюминесценции, наблюдавшихся нами в кремнии, выращенном в вакууме или в аргоне, не наблюдается в кристаллах, выращенных в водороде. Возможно, водород пассивирует значительную часть дефектов, необходимых для возникновения при отжиге ДК, соответствующих этим линиям. Вернемся к X_{80} и X_{19}^1 . Эти линии имеют различные времена релаксации (соответственно 75 и 45 мкс при 4.2 К) и их следует относить к различным ДК, которые ниже мы будем обозначать B_{80} и B_{19}^1 . Большая величина времен релаксации позволяет предположить, что эти ДК имеют изоэлектронную природу. Широкую полосу РИ в длинноволновой части спектра, которая релаксирует со временем ($\sim 60 \text{ мкс}$), близким к указанным выше, мы связываем с излучательным, сопровождающимся испусканием фононов, распадом экситонов, также связанных на B_{80} и B_{19}^1 .

Присутствие в спектре РИ таких полос характерно для изоэлектронных ДК и свидетельствует о сильной локализации волновой функции электрона или дырки вблизи центра. Плотность распределения интенсивности в таких полосах РИ качественно отражает плотность распределения фононов в кристалле.

Рассмотрим теперь полосы X_{80} и X_{19}^1 более подробно. Фрагменты спектров (рис. 1), полученные с большим спектральным разрешением, приведены на рис. 2, откуда видно, что около линий X_{80} и X_{19}^1 имеется еще несколько линий, которые особенно ясно проявляются после математической обработки экспериментального спектра с помощью программы, позволяющей частично устранить искажения, вносимые спектрометром [3]. Соотношение интенсивностей отдельных компонент в спектрах (рис. 2) при заданной температуре не зависит ни от исходного материала, ни от тепловой колонны, в которой производилось облучение образцов тепловыми нейтронами, ни от времени задержки, спустя которое после возбуж-

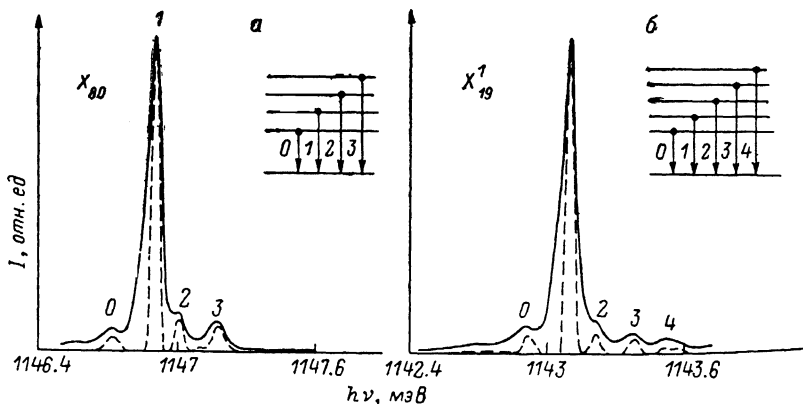


Рис. 2. Спектральное распределение бесфононного компонента РИ экситонов, связанных на ДК B_{80} (а) и B_{19}^1 (б), при $T=4.2$ К.

Спектральное разрешение 40 мэВ. Штриховые линии — восстановленный спектр. Стационарное фотовозбуждение. На вставках — схемы оптических переходов.

дающего импульса записывался спектр (рис. 3). Все это указывает на то, что все линии на рис. 2, а, б, обозначенные 0, 1, 2 и т. д., надо относить к B_{80} и B_{19}^1 соответственно. Это заключение находится в согласии и с изменением вклада отдельных компонент в спектральное распределение РИ при изменении температуры. При понижении температуры растет вклад линии 0, соответствующей основному состоянию экситона, а при повышении температуры увеличивается вклад компонент, соответствующих возбужденным состояниям экситона. При этом в области высоких температур, когда все состояния экситонов заселены, в спектре доминирует линия РИ, соответствующая первому возбужденному состоянию экситона. Из этого следует, что вероятность распада из первого возбужденного состояния значительно больше, чем из основного. Из дальнейшего будет видно, что это свойство типично для экситонов, связанных на изоэлектронных ловушках.

Теперь нетрудно объяснить обнаруженное нами гашение линий X_{80} и X_{19}^1 в магнитных полях $\sim 4-6 T$. Из анализа зеемановских спектров РИ экситонов, связанных на B_{80} и B_{19}^1 , удалось установить, что основное состояние таких экситонов расщепляется в магнитном поле. Расщепление основного состояния в магнитном поле ведет к увеличению ΔE_i (ΔE_i — энергия, необходимая для возбуждения i -го состояния экситона), а следовательно, к увеличению заселенности долгоживущего основного состояния, экспоненциальному уменьшению заселенности первого возбужденного состояния и в конечном счете к гашению РИ.

В спектрах (рис. 4) хорошо выражены линия X_{81}^1 и линии X_{71}^1 , X_{68}^1 , X_{80}^1 . Как видно из вставки к этому рисунку, линия X_{81}^1 и линии X_{71}^1 , X_{68}^1 , X_{80}^1 релаксируют с разными временами, причём линии X_{71}^1 , X_{68}^1 , X_{80}^1 ре-

лаксируют с одним временем. При изменении $T_{отж}$ соотношения между X_{81}^1 и X_{71}^1 , X_{68}^1 , X_{60}^1 изменяются, а между интенсивностями последних трех линий не изменяются. Поэтому все три линии X_{71}^1 , X_{68}^1 , X_{60}^1 мы отнесли к ДК B_{71}^1 , а линию X_{81}^1 к ДК B_{81}^1 . В области высоких температур в спектре РИ экситонов, связанных на B_{71}^1 , так же как и в случае B_{80} и B_{10}^1 , основной вклад дает линия, соответствующая первому возбужденному состоянию (рис. 4).

Рассмотрим еще один ДК — B_{26}^4 , который присутствует в кремнии, выращенном в атмосфере аргона, и отсутствует в кремнии, выращенном в водороде [1]. Спектр экситона, связанного на этом ДК, представлен

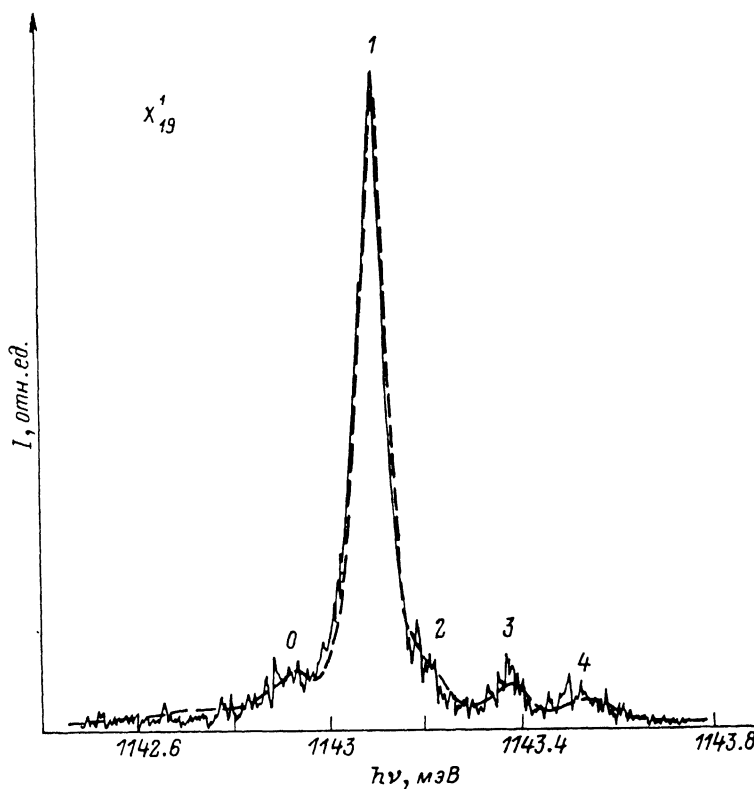


Рис. 3. Спектральное распределение бесфонового компонента РИ экситонов, связанных на ДК B_{19}^1 , при $T=4.2$ К.

Спектральное разрешение 40 мкэВ. Штриховая линия — спектр, записанный при импульсном фотовозбуждении без стробирования; сплошная — спектр с $t_s=90$ и $\Delta t=44$ мкс.

на рис. 5 линиями X_{05}^4 и X_{26}^4 . Эти линии лежат рядом с хорошо известными линиями J_1 и J_2 (рис. 6), соответствующими комплексу B_{80}^4 . Энергетическое расстояние между ними равно 2.1 мэВ, что хорошо согласуется с величиной 2.1 мэВ, которую нетрудно получить из температурной зависимости отношения интенсивностей этих линий (вставка на рис. 5). Отношение интенсивностей этих линий остается неизменным в спектрах, полученных с различными временами задержки. Все это свидетельствует о том, что линии X_{05}^4 и X_{26}^4 надо отнести к одному центру B_{26}^4 . При повышении температуры линия РИ X_{26}^4 , отвечающая основному состоянию экситона, практически исчезает из спектра. Это, так же как и в предыдущих случаях, связано с чрезвычайно малой вероятностью излучательного распада экситона из основного состояния. Действительно, при $T=2$ К рассматриваемые экситоны светятся после их возбуждения в течение $3.6 \cdot 10^4$ мкс.

Перед тем как продолжить изложение полученных нами результатов, остановимся еще раз на методике измерения времени жизни τ экситонов, связанных на ДК. В [4] были измерены времена релаксации интенсив-

ностей линий J_1 и J_2 в температурном диапазоне 2—4.2 К. Они оказались равными (~ 60 мкс) и практически не зависели от температуры. Наши измерения, выполненные в этом же температурном интервале (рис. 6), показали, что при понижении температуры от 4.2 до 2 К это время возрастает от 110 до 175 мкс. Такое расхождение легко объяснить, если учесть, что энергия возбуждающего импульса в [4] была существенно больше, чем в наших экспериментах, что, вероятно, вызывало перегрев образца, и поэтому в [4] измеренное время релаксации соответствует более высокой температуре. Это предположение естественно, так как время жизни экситонов, связанных на изоэлектронных ловушках, имеющих возбужденные

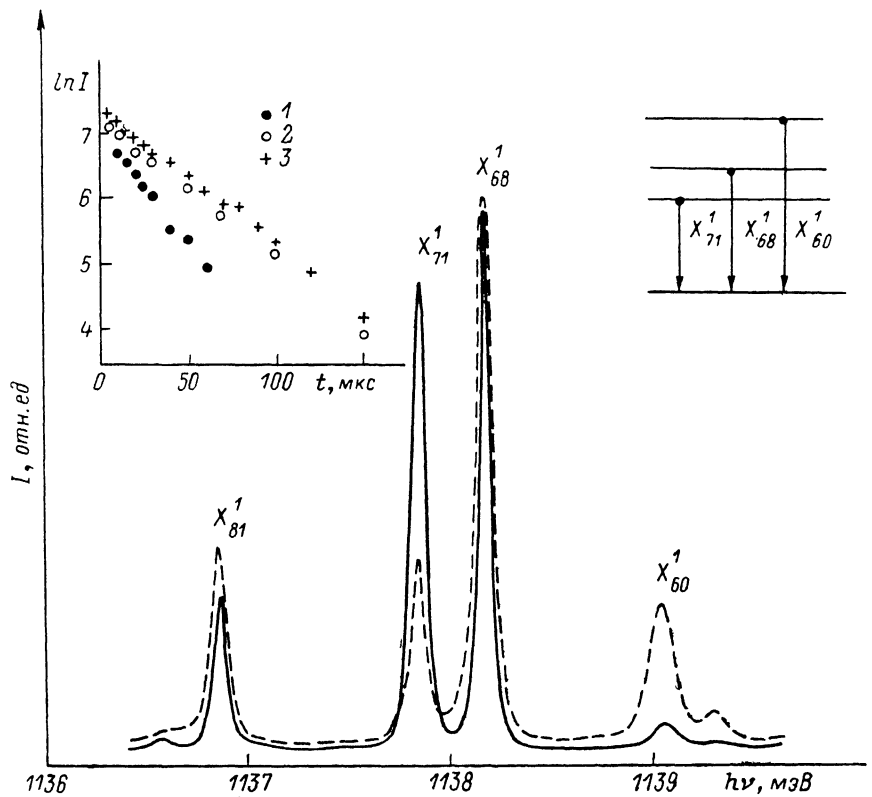


Рис. 4. Спектральное распределение бесфоновнного компонента РИ экситонов, связанных на ДК B_{81}^1 и B_{71}^1 , при $T=4.2$ (сплошная линия) и 16 К (штриховая линия). Спектральное разрешение 40 мкэВ. Стационарное фотовозбуждение. На вставке справа — схема оптических переходов, слева — зависимости логарифма интенсивностей линий X_{81}^1 (1), X_{71}^1 (2) и X_{68}^1 (3) от величины временной задержки возбуждающего импульса по отношению к возбуждающему импульсу при $T=4.2$ К. $\Delta t=5$ мкс, $h\nu(X_{60}^1)=1139.0$, $h\nu(X_{68}^1)=1138.18$, $h\nu(X_{71}^1)=1137.86$, $h\nu(X_{81}^1)=1136.82$ мэВ.

состояния, близкие к основному ($\Delta E_i \sim kT$), может сильно зависеть от температуры T и при этом, как будет показано ниже, ошибки в измерении температуры образца могут сильно искажать зависимости τ от T .

Перейдем теперь к анализу температурных зависимостей времен распада экситонов (рис. 7). Из этого рисунка видно, что в области низких температур, где не происходит термического разрушения экситонов ($\epsilon_T \gg kT$, ϵ_T — термическая энергия экситона), при понижении температуры наблюдается монотонное увеличение τ . Далее мы ограничимся рассмотрением только этой области температур.

Выше было показано, что время излучательного распада таких экситонов из основного состояния τ_0 (τ_i — время излучательного распада экситона, находящегося в i -м состоянии) велико по сравнению с τ_1 . Для таких экситонов время распада τ должно расти при понижении температуры,

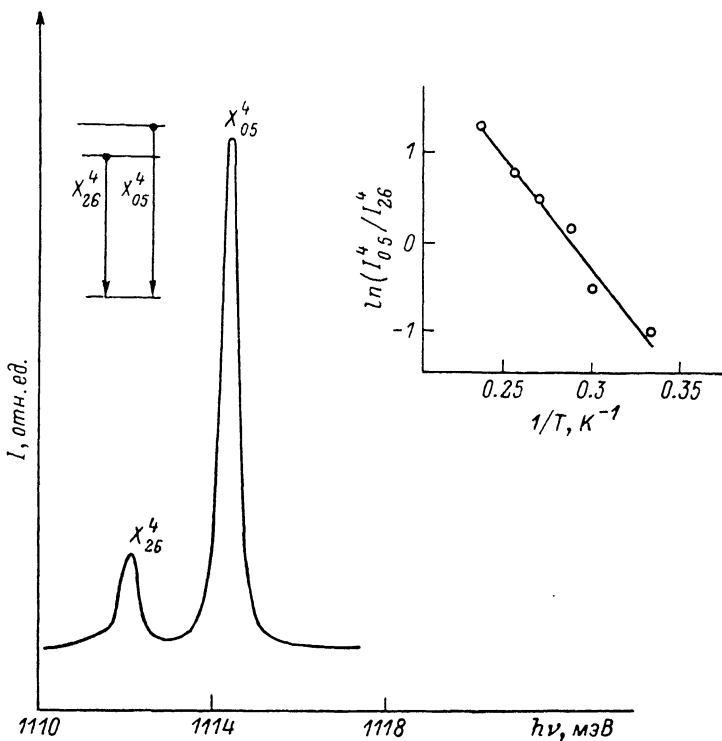


Рис. 5. Спектральное распределение бесфононного компонента РИ экситонов, связанных на ДК B_{26}^4 , при $T=4.2$ К

Стационарное фотовозбуждение. На вставке справа показана зависимость логарифма отношения интенсивностей линий X_{05}^4 и X_{26}^4 от температуры. Импульсное фотовозбуждение. $h\nu(X_{05}^4) = 1114.44$, $h\nu(X_{26}^4) = 1112.34$ мэВ.

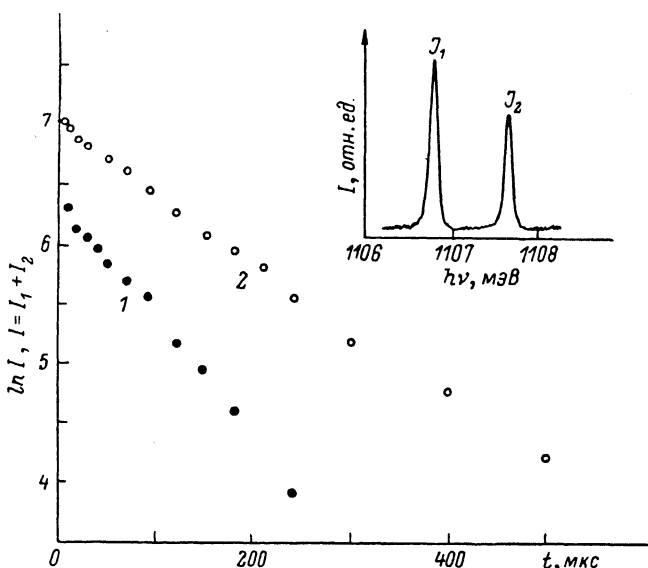


Рис. 6. Зависимости логарифма интенсивностей линий РИ I_1 и I_2 от величины временной задержки стробирующего импульса по отношению к возбуждающему импульсу, полученные при $T=4.2$ (1) и 2 К (2). $\Delta t=5$ мкс.

На вставке — спектральное распределение бесфононного компонента РИ экситонов связанных на ДК B_{05}^4 , при $T=4.2$ К. Спектральное разрешение 40 мкэВ. Импульсное фотовозбуждение.

так как при температурах, когда $\Delta E_1 \gg kT$, оно должно стремиться к τ_0 , а при $\Delta E_1 \sim kT$ распад будет в основном происходить через первое возбужденное состояние и τ будет порядка τ_1 .

Для получения зависимостей τ от T в указанных предположениях воспользуемся кинетическим уравнением

$$dn/dt = \sum_{i=0} n_i/\tau_i, \quad n = \sum_{i=0} n_i, \quad (1)$$

где n_i — заселенность i -го уровня. Тогда, учитывая, что $n_i/n_0 = g_i/g_0 \exp \times (-\Delta E_i/kT)$, где g_i — кратность вырождения i -го уровня, нетрудно получить следующие соотношения:

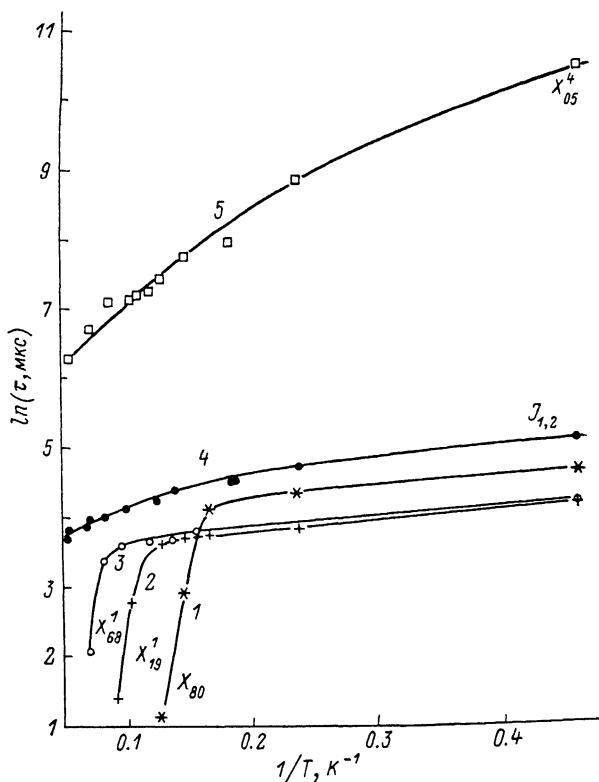


Рис. 7. Экспериментальные зависимости времен жизни экситонов, связанных на ДК B_{80} (1), B_{19}^1 (2), B_{11}^1 (3), B_{80}^4 (4) и B_{28}^4 (5) от температуры.

$$1/\tau = g_0/Z\tau_0 \sum_{i=0} p_i \exp(-\Delta E_i/kT), \quad (2)$$

$$1/\tau_i = g_0 p_i / g_i \tau_0, \quad (3)$$

$$p_i = g_i \tau_0 / g_0 \tau_i = I_i / I_0 \exp(\Delta E_i/kT), \quad (4)$$

где $Z = \sum_{i=0} g_i \exp(-\Delta E_i/kT)$ — статистическая сумма; I_i — интенсивность линий в спектре РИ, соответствующая i -му уровню экситона; I_i/I_0 , ΔE_i определялись из соответствующих спектров РИ. Значения g_i определены нами из зеемановских спектров РИ. В таблице приведены их наиболее вероятные значения. Затем по этим значениям из (2) на основе (4) получалось соотношение, связывающее τ и T , зависящее только от одного параметра τ_0 , который мы определяли из оптимального согласия (2) с экспериментально полученной зависимостью τ от T . Зная τ_0 , используя (3), нетрудно было определить все τ_i .

ДК	τ при 4.2 К мкс	0-й уровень		1-й уровень			2-й уровень		
		τ_0 , мкс	g_0	ΔE_1 , мэВ	τ_1 , мкс	g_1	ΔE_2 , мэВ	τ_2 , мкс	g_2
B_{80}^0	75	1820	3	0.18	12.1	1	0.287	275	1
B_{19}^1	45	940	3	0.177	7.8	1	0.293	241	1
B_{71}^1	50	113	5	0.33	6.3	1	1.21	32	2
B_{26}^4	7000	37500	3	2.1	31	1	—	—	—
B_{80}^4	110	193	3	0.86	7.2	1	1.37	88	1

Продолжение

ДК	3-й уровень			4-й уровень		
	ΔE_3 , мэВ	τ_3 , мкс	g_3	ΔE_4 , мэВ	τ_4 , мкс	g_4
B_{80}^0	0.457	57.2	1	—	—	—
B_{19}^1	0.45	69.6	1	0.62	69.6	1
B_{71}^1	—	—	—	—	—	—
B_{26}^4	—	—	—	—	—	—
B_{80}^4	1.73	495	1	2.03	47.6	1

На рис. 8 представлены рассчитанные по (2) и экспериментальные зависимости τ от T для экситонов, связанных на B_{68}^1 и B_{80}^4 . Видно, что эксперимент удовлетворительно описывается рассмотренной многоуровневой моделью. Для центра B_{26}^4 это согласие хуже. Это может быть связано с тем, что в (1) в области высоких температур не учитываются выброс экситонов в экситонную зону и обмен экситонами через эту зону между различными ДК.

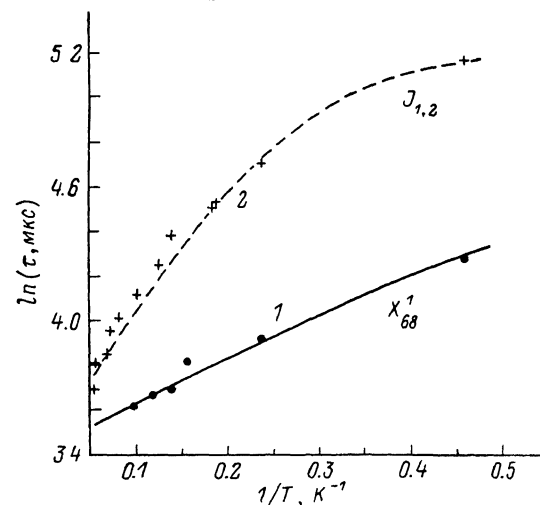


Рис. 8. Экспериментальные зависимости времен жизни экситонов, связанных на ДК B_{68}^1 (1) и B_{80}^4 (2), от температуры

Сплошная и штриховые линии — температурные зависимости времен жизни, рассчитанные по формуле (2).

Полученные таким образом времена излучательного распада экситонов собраны в таблице. Там же приведены ΔE_i и g_i .

Таким образом, экситоны, связанные на изоэлектронных центрах различного состава и симметрии [1], во многом схожи между собой. Во-первых, для них характерно наличие возбужденных состояний, расположенных близко к основному. Во-вторых, вероятность их излучательного распада из основного состояния значительно меньше, чем по крайней мере из одного из возбужденных состояний. С этим связана, например, сильная зависимость времени жизни таких экситонов от температуры при низких температурах. Единобразие свойств экситонов, связанных на изоэлектронных центрах, можно понять, предположив, что взаимодействие, обуславливающее наблюдаемую структуру уровней, одно и то же для этих

экситонов. Интересно также отметить (см. таблицу), что имеются экситоны с непривычно большими временами жизни при низких температурах, такие как экситоны, связанные на B_{26}^4 . Поэтому можно предположить, что существуют «черные» центры, для которых излучательный распад из основного состояния невозможен. Такие центры при низких температурах должны удерживать захваченные экситоны сколь угодно долго. Претендентом на черный центр может являться, по-видимому, центр ABC, рассмотренный в [5].

Мы выражаем благодарность И. П. Боровикову, предоставившему нам программу восстановления спектрального распределения рекомбинационного излучения, Б. М. Лейферову за содействие при выполнении работы и Н. А. Соболеву за полезное обсуждение полученных результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Каминский А. С., Лейферов Б. М., Сафонов А. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 961—970.
- [2] Korshunov F. P., Sobolev N. A., Sheraukov V. A. // Int. Conf. on Science and Technology of Defect Control in Semiconductors. 1989 (in press).
- [3] Бакушинский А. Б., Гончарский А. В. Итеративные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1989. 127 с.
- [4] Rostworowski J. A., Parsons R. R. // Can. J. Phys. 1981. V. 59. P. 496.
- [5] Lightowlers E. C., Davies G. // Sol. St. Comm. 1985. V. 53. N 12. P. 1055—1060.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
3 октября 1990 г.