

УДК 621.315.592

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕРМАНИИ

В. Ф. Агекян, В. М. Аснин, А. М. Крюков,
И. И. Марков, Н. А. Рудь, В. И. Степанов, А. Б. Чурилов

Впервые исследовано влияние изотопического замещения на энергетический спектр электронов и фононов в моноатомном кристалле германия. Из исследования краевой фотолюминесценции и поглощения, а также комбинационного рассеяния в кристаллах Ge^{76} и Ge^{73} определены изменения ширины запрещенной зоны и энергии фононов в результате изотопического замещения. Определена также абсолютная величина уменьшения ширины запрещенной зоны Ge, обусловленная взаимодействием электронов и дырок с нулевыми колебаниями решетки.

Изотопическое замещение атомов в кристаллической решетке может приводить к изменению структуры энергетических состояний электронов и фононного спектра твердого тела [1, 2]. В полупроводниках такие эффекты были исследованы только в нескольких двухатомных кристаллах при изотопическом замещении одного сорта атомов [3-5]. Следует ожидать, что наиболее ярко изотопические эффекты должны проявиться в моноатомных полупроводниках, где легче обеспечить полное замещение изотопов одного сорта на другой.

В настоящей работе впервые изучено влияние изотопического замещения атомов в простом полупроводнике — германии — на его оптические свойства.

Исследовались кристаллы Ge^{76} со следующим изотопическим составом: Ge^{76} — 84.6 %, Ge^{74} — 15 %, остальные изотопы не более 0.2 % каждый, средний атомный вес 75.69. Они сравнивались с кристаллами обычного Ge^{72} с изотопическим составом: Ge^{70} — 20.53 %, Ge^{72} — 27.37 %, Ge^{73} — 7.61 %, Ge^{74} — 36.74 %, Ge^{76} — 7.67 %, средний атомный вес 72.59. Концентрация мелких примесных центров в исследованных образцах не превышала 10^{15} см^{-3} .

Были измерены спектры краевой фотолюминесценции и поглощения при гелиевых температурах и спектры комбинационного рассеяния при $T=77 \text{ К}$. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный аргоновый лазер, излучение кристаллов регистрировалось охлаждаемым фотоспротивлением Ge : Cu. Край поглощения изучался на пластинках германия толщиной около 10 мкм. Спектры регистрировались и обрабатывались на оптической установке, автоматизированной с помощью персонального компьютера.

На рис. 1, 2 показаны разные участки спектров рекомбинационного излучения кристаллов Ge^{76} и Ge^{72} при $T=1.7 \text{ К}$ и мощности возбуждения

Таблица 1

Энергетический сдвиг линий излучения кристалла германия (в мэВ)
при изотопическом замещении атомов

	Линия излучения				
	ЭДЖ (LA)	ЭДЖ (TA)	ЭДЖ (TO)	ЭДЖ (NP)	$D_0 X$
$E \pm 0.05$ (мэВ)	1.45	1.05	1.70	0.95 ± 0.1	0.9

$3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$. Как известно, в таких условиях краевое излучение Ge обусловлено излучательной рекомбинацией электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ), представленной *LA*-, *TO*- и *TA*-фононными повторениями. Одновременно в спектрах наблюдаются слабые бесфононные линии ЭДЖ и связанного на нейтральном доноре экситона. Обе линии обязаны своим существованием случайной примеси атомов As, как правило, присутствующей в малой концентрации в кристаллах Ge. В изученных образцах концентрация As, по оценкам, не превышает 10^{12} см^{-3} . Видно, что замещение атомов германия более тяжелым изотопом приводит к значительному коротковолновому

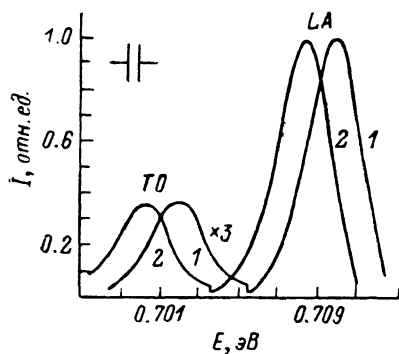


Рис. 1. *LA*- и *TO*-фононные повторения линии излучения электронно-дырочной жидкости в Ge^{76} (1) и Ge^{72} (2). $T=1.7 \text{ К}$.

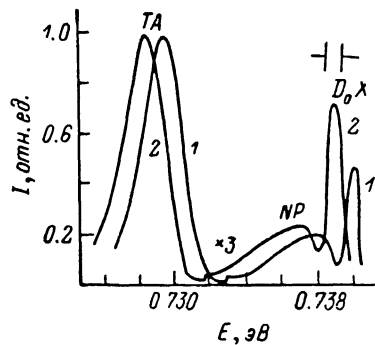


Рис. 2. Фотолуминесценция Ge^{76} (1) и Ge^{72} (2) в коротковолновой части краевого спектра.

D_0X — линия экситона, связанного на нейтральных атомах As; *NP* — бесфононная линия излучения ЭДЖ с рассеянием на атомах As; *TA* — фононное повторение излучения ЭДЖ. $T=1.7 \text{ К}$.

сдвигу всех линий излучения (табл. 1). При этом смещение бесфононных линий определяется изменением ширины запрещенной зоны ΔE_g^L . Вычитая эту величину из полного смещения фононных линий, обусловленных испусканием коротковолновых фононов, соответствующих краю зоны Бриллюэна в *L*-точке, можно получить изменение энергии этих фононов. Результаты такого анализа экспериментальных данных для *LA*-, *TO*- и *TA*-фононов приведены в табл. 2. Здесь же представлены данные по изменению энергии *TO*-фононов в Γ -точке, определенные по сдвигу линии комбинационного рассеяния с участием оптического фонона в кристаллах с разным изотопическим составом (рис. 3). По смещению линии экситонного поглощения в области края прямых оптических переходов (рис. 4) была найдена также величина увеличения ширины запрещенной зоны ΔE_g^L в Γ -точке в Ge^{76} (табл. 2).

Таблица 2

Изменение ширины запрещенной зоны и энергии фононов (в мэВ) для кристаллов Ge при изотопическом замещении

	ΔE_g^L	ΔE_g^Γ	$\Delta(\hbar\omega_{LA}^L)$ ($\hbar\omega_{LA}^L = 28.5 \text{ мэВ}$)	$\Delta(\hbar\omega_{TA}^L)$ ($\hbar\omega_{TA}^L = 8.5 \text{ мэВ}$)	$\Delta(\hbar\omega_{TO}^L)$ ($\hbar\omega_{TO}^L = 36.5 \text{ мэВ}$)	$\Delta(\hbar\omega_{TO}^\Gamma)$
Эксперимент ($\pm 0.05 \text{ мэВ}$)	0.9	1.25	-0.55	-0.15	-0.80	-0.80
Расчет			-0.60	-0.20	-0.75	

Возрастание ширины запрещенной зоны в Ge^{76} при низких температурах может быть вызвано двумя причинами — уменьшением объема элементарной кристаллической ячейки и изменением взаимодействия элек-

тронов и дырок с нулевыми колебаниями решетки вследствие изменения спектра фононов. Легко показать, что первый из указанных эффектов пренебрежимо мал и не может объяснить наблюдаемое увеличение запрещенной зоны. Действительно, для монокристаллической решетки изменение относительного молярного объема при $T=0$ дается выражением [1]

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{9}{16} \frac{\gamma \kappa}{V} R \theta \frac{dM}{M}, \quad (1)$$

где M — масса атома, γ — постоянная Грюнайзена, κ — сжимаемость, θ — температура Дебая, R — универсальная газовая постоянная. Используя для Ge значения $\theta \approx 350$ К, $\gamma \approx 0.32$, $\kappa = 1.3 \cdot 10^{-12}$ см²·дин⁻¹ [6], получим $\Delta V/V \approx -10^{-5}$. Изменение ширины запрещенной зоны, соответствующее такому всестороннему сжатию, равно

$$\Delta E_g = \varepsilon \Delta V/V \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ (эВ)} \quad (2)$$

($\varepsilon \approx -5$ эВ — деформационный потенциал [6]), что много меньше наблюдаемой величины.

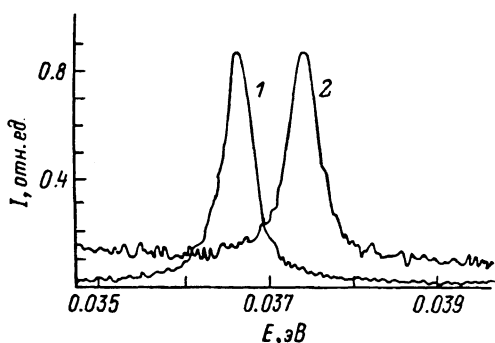


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния Ge^{76} (1) и Ge^{72} (2) с испусканием TO -фонона. $T=77$ К.

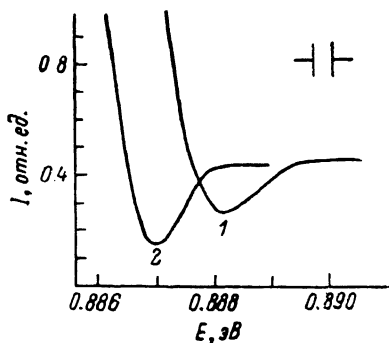


Рис. 4. Спектры пропускания Ge^{76} (1) и Ge^{72} (2) в области прямых акситонных переходов. $T=1.7$ К.

Таким образом, основная причина возрастания ширины запрещенной зоны в Ge^{76} — изменение электрон-фононного взаимодействия. Согласно [7], взаимодействие носителей заряда с нулевыми колебаниями решетки приводит к зависимости ширины запрещенной зоны от массы атома в виде $\delta E_g \sim 1/\sqrt{M}$. Тогда изменение сужения ширины запрещенной зоны за счет этого эффекта из-за изотопического замещения равно

$$\Delta(\delta E_g) = \delta E_g (\sqrt{M_1/M_2} - 1), \quad (3)$$

где индексы «1» и «2» относятся к Ge^{72} и Ge^{76} соответственно. Используя экспериментальное значение $\Delta(\delta E_g)$, из (3) можно получить абсолютную величину уменьшения ширины запрещенной зоны, вызванную электрон-фононным взаимодействием: $\delta E_g^L = 42$, $\delta E_g^T = 59$ мэВ. С помощью этих величин можно определить «истинное» (в отсутствие возмущения решетки нулевыми колебаниями) значение ширины запрещенной зоны при $T=0$: $E_{g0} = E_g + \delta E_g$. Для Ge^{72} $E_{g0}^L = 0.744 + 0.042 = 0.786$ (эВ) и $E_{g0}^T = 0.889 + 0.059 = 0.948$ эВ, что хорошо согласуется с данными, полученными из аппроксимации к $T=0$ линейной зависимости $E_g(T)$, наблюдаемой в области высоких температур, когда тепловое распределение фононов подчиняется закону равнораспределения [8].

Энергия фононов связана с массой атома решетки также соотношением $\hbar \omega_f \sim 1/\sqrt{M}$, а ее изменение при изотопическом замещении определится по-прежнему формулой (3), где величину δE_g следует заменить на $\hbar \omega_f$. Энергия фононов, участвующих в оптических переходах в Ge, хорошо

известна и, кроме того, может быть определена из спектров рис. 1, 2 по разности спектрального положения фононных и безфононных линий излучения ЭДЖ. Ожидаемая величина уменьшения энергии фононов в Ge^{76} , вычисленная по формуле (3), приведена в табл. 2 в сравнении с соответствующими экспериментальными величинами. Видно, что в пределах точности измерения имеется хорошее согласие между рассчитанными и измеренными значениями $\Delta(\hbar\omega_f)$.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследовано влияние изотопического замещения на энергетический спектр электронов и фононов в монокристалле. Измерены изменения ширины запрещенной зоны и энергии фононов, определена абсолютная величина сужения ширины запрещенной зоны вследствие взаимодействия носителей заряда с нулевыми колебаниями решетки.

Авторы благодарят И. В. Кирпичникова и А. С. Старостина за предоставление кристаллов Ge^{76} и В. Ю. Давыдова за измерение спектров комбинационного рассеяния.

Список литературы

- [1] Коган В. С. // УФН. 1962. Т. 79. № 4. С. 579—617.
- [2] Плеханов В. Г., Пустоваров В. А., Коннель-Бронин А. О., Бетенкова Т. А., Чолах С. О. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 8. С. 2438—2440.
- [3] Крейнгольд Ф. И., Лидер К. Ф., Сапега В. Ф. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 10. С. 3158—3160.
- [4] Крейнгольд Ф. И. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3138—3140.
- [5] Ключихин А. А., Плеханов В. Г. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 2. С. 585—588.
- [6] Барановский П. И., Ключков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Киев, 1975. 704 с.
- [7] Fan H. Y. // Phys. Rev. 1951. V. 82. N 6. P. 900—905.
- [8] Смит Р. Полупроводники. М., 1962. 467 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 июня 1989 г.