

Химический сдвиг и энергия обменного взаимодействия $1s$ состояний доноров магния в кремнии. Возможность стимулированного излучения

© В.Н. Шастин¹, Р.Х. Жукавин¹, К.А. Ковалевский^{1,¶}, В.В. Цыпленков¹, В.В. Румянцев¹,
Д.В. Шенгуров¹, С.Г. Павлов², В.Б. Шуман³, Л.М. Порцель³, А.Н. Лодыгин³,
Ю.А. Астров³, Н.В. Абросимов⁴, J.M. Klopff⁵, H.-W. Hübers^{2,6}

¹ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
607680 Нижний Новгород, Россия

² Institute of Optical Sensor Systems, German Aerospace Center (DLR),
12489 Berlin, Germany

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ),
12489 Berlin, Germany

⁵ Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf,
01328 Dresden, Germany

⁶ Department of Physics, Humboldt-Universität zu Berlin,
12489 Berlin, Germany

¶ E-mail: atan4@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2019 г.

Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Представлены результаты экспериментов по обнаружению отщепленных состояний $1s$, что позволяет определить химический сдвиг и энергию обменного взаимодействия нейтрального донора магния в кремнии. Положение парасостояний $1s(E)$, $1s(T_2)$, а также $2s(A_1)$ определяет возможность получения инверсии населенности и конкретный механизм вынужденного комбинационного рассеяния света. Энергия парасостояния $1s(T_2)$ определялась по положению резонансов Фано в спектре фотопроводимости Si : Mg при $T = 4$ К, а энергии ортосостояний $1s(T_2)$, $1s(E)$ — из спектров пропускания при повышенных температурах. На основе полученных экспериментальных данных сделаны оценки скоростей релаксации и проведен анализ возможных механизмов стимулированного излучения.

Ключевые слова: нейтральный двойной донор, магний, спектроскопия, резонанс Фано, фотопроводимость, инверсия населенностей, вынужденное комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.21883/FTP.2019.09.48135.18

1. Введение

Результаты по стимулированному излучению в терагерцовом диапазоне частот при оптическом возбуждении доноров V группы в кремнии [1] дают надежду на расширение диапазона излучения за счет использования новых примесей, у которых энергии переходов типа $2p \rightarrow 1s$ заметно отличаются. Одними из кандидатов на роль активных центров являются гелиоподобные центры [2] в кремнии, так как в них отщепленные состояния $1s$ имеют более глубокую энергию залегания, в отличие от доноров V группы [3]. Литературные данные относительно энергий парасостояния $1s(E)$ в магнии указывали на величину ~ 52 мэВ [4], что позволяло рассчитывать на создание инвертированного распределения между состояниями $2p_0 \rightarrow 1s(E)$ и генерацию на частоте ~ 10 ТГц при фотовозбуждении среды. Однако существенные отличия гелиоподобных центров от мелких доноров в кремнии потребовали нового анализа механизмов формирования инверсии. В первую очередь это связано с наличием двух лестниц состояний (рис. 1, а),

определяемых величиной полного спина системы двух электронов — спин-синглетной (парасостояния) и спин-триплетной (ортосостояния). Разница энергий между однотипными состояниями в этих лестницах определяется величиной обменного взаимодействия в двухзарядных примесях. При отсутствии спин-орбитального взаимодействия эти группы состояний не связаны оптически, и переходы с излучением/поглощением фононов между ними также отсутствуют. Кроме того, в двухзарядных донорах снимается вырождение по орбитальному моменту атома, вследствие чего $2s$ состояния теперь могут лежать ниже $2p_0$. Последнее приводит к появлению новых каналов релаксации из состояния $2p_0$, что существенно изменяет скорость его релаксации. С другой стороны, наличие двух лестниц слабосвязанных состояний может приводить к возможности различных спин-зависимых эффектов, что расширяет спектр возможных приложений таких центров в полупроводниках.

Расчеты темпов безызлучательной релаксации возбужденных состояний показали возможность наличия коротких ($\sim 10^{-11}$ с) релаксационных времен для переходов

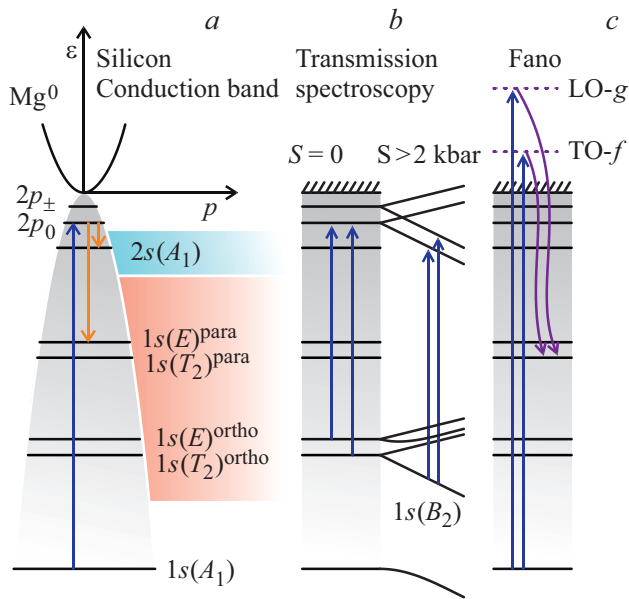


Рис. 1. *a* — схема уровней нейтрального магния в кремнии, определяющих возможность создания источника стимулированного излучения на эффекте ВКР или инверсии населенности; *b* — спектроскопия поглощения; *c* — резонансы Фано.

с участием $1s$ и $2p$ состояний, что может усложнить достижение приемлемых уровней усиления в Si:Mg. В этом контексте важным оказывается нахождение положения нижележащих состояний $2s(A_1)$ и $1s(E, T_2)$, принадлежащих к группе парасостояний, которые на данный момент либо неизвестны, либо имеются только косвенные данные [3]. Настоящая работа ставит своей целью экспериментальное определение положения отщепленных s -состояний, определяемых химическим сдвигом и величиной обменного взаимодействия в донорах магния, с последующим анализом релаксационных процессов и возможности получения стимулированного эффекта.

2. Эксперимент

Образцы кремния, легированного магнием методом диффузии [5], были ориентированы вдоль кристаллографических осей типа $\{001\}$ и отполированы. Для измерения фотопроводимости наносились контакты Ti/Au. Образцы Si:Mg характеризовались путем измерения примесного поглощения при низких температурах (около 5 К) с использованием фурье-спектрометра (Bruker Vertex 80v) со спектральным разрешением 0.1 см^{-1} . Это позволило установить значения концентрации Mg для различных образцов ($N_D \sim (1-3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и были определены концентрации других примесей и соответствующих комплексов магния. В эксперименте измерялись спектры пропускания при различных температурах (6–200 К), а также спектры фотопроводимости при температуре жидкого гелия. Так как спектроскопия неде-

формированного кристалла не позволяет однозначно связать положение спектральной линии с конкретным переходом, в дополнение мы использовали одноосно-сжатые образцы. Для этого образцы монтировались в специальные модули фиксированного одноосного давления, которые помещались в соответствующие оптические криостаты.

3. Результаты

На рис. 2 представлены спектры пропускания для кремния, легированного донорами магния при различных температурах, при приложении одноосного давления (более 2 кбар) к образцу вдоль кристаллографического направления $[001]$. Одноосное сжатие приводит к междолинному расщеплению, и, так как состояние $1s(E)$ образовано вкладами „верхних“ (лежащих на осях, ортогональных к оси приложения давления) долин, переходы из состояний $1s(E)$ в условиях низких температур не наблюдаются. Положение наблюдаемой линии не изменилось и совпадает со значением $\sim 38 \text{ мэВ}$, полученным из спектров образца без деформации [6] (рис. 1, *b*). Это означает, что данная линия связана с переходом из состояния $1s(B_2)$ (нижняя компонента $1s(T_2)$ при давлении в направлении $[001]$) в состояние $2p_0$. Отметим, что наблюдается также линия вблизи 43.5 мэВ , соответствующая переходу $1s(B_2) \rightarrow 2p_{\pm}$ (на рисунке не указана).

Измерения в недеформированном образце кремния [6], в отличие от случая одноосно-сжатых образцов, показали наличие линий, которые связаны с оптическими переходами из обоих состояний $1s(E)$ и $1s(T_2)$ отщепленной группы в $2p_{\pm}$ состояние. Полученные значения энергий для $1s(E)$ и $1s(T_2)$ состояний составили 47.5 и 49.9 мэВ соответственно. Стоило ожидать существования двух „лестниц“ переходов, связанных как с пара-, так и ортосостояниями гелие-подобного донора. Однако при конечном отношении

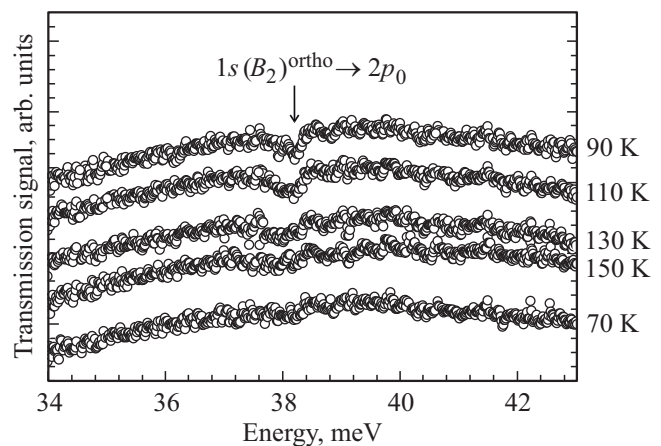


Рис. 2. Спектры пропускания нейтрального Mg в кремнии при различных температурах и одноосной деформации $S > 2$ кбар вдоль направления $[001]$.

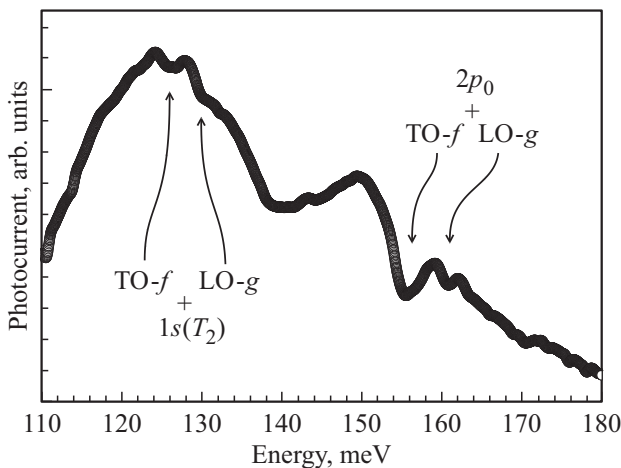


Рис. 3. Спектр фотопроводимости Si : Mg при температуре жидкого гелия. Показаны резонансы Фано для состояний $2p_0$ и $1s(T_2)$. Энергия $1s(T_2)$ составляет 41 ± 1 мэВ.

„сигнал/шум“ видны лишь наиболее сильные линии. Ввиду того что ортосостояния вырождены по спину трехкратно, следует отнести полученное положение состояний $1s(B_2)/1s(T_2)$ и $1s(E)$ к спиновому триплету, а сами состояния обозначить $1s(E)^{ortho}$ и $1s(T_2)^{ortho}$. Напротив, природа резонансов Фано с учетом малой величины спин-орбитального взаимодействия позволяет наблюдать именно парасостояния (рис. 1, c). Наличие резонансов Фано показали измерения спектров фотопроводимости (рис. 3). Результаты эксперимента были проинтерпретированы по аналогии с подобными измерениями в донорах VI группы в кремнии [7], что позволило дополнить схему уровней магния данными об отщепленных парасостояниях $1s$. Резонансы, показанные на рис. 3 в диапазоне энергий кванта излучения 125–135 мэВ, согласно интерпретации, связаны с состоянием $1s(T_2)^{para}$, энергия которого составляет 41 мэВ. Учитывая то, что разница энергий между $1s(E)^{ortho}$ и $1s(T_2)^{ortho}$, согласно спектроскопическим измерениям, составляет 2.4 мэВ и что ожидаемая разница энергий между $1s(E)^{para}$ и $1s(T_2)^{para}$ должна иметь приблизительно такое же значение, можно дать оценку энергии состояния $1s(E)^{para}$ как 38.6 ± 1 мэВ. Подытоживая полученные экспериментальные результаты можно заключить, что энергии спин-триплетных состояний $1s(E)^{ortho}$ и $1s(T_2)^{ortho} \sim 47.5$ мэВ и ~ 49.9 мэВ, а энергии спин-синглетных состояний $1s(E)^{para}$ и $1s(T_2)^{para} \sim 38.6 \pm 1$ мэВ и ~ 41 мэВ соответственно (см. таблицу). При полученных положениях уровней энергии состояний $1s(E)^{para}$ и $1s(T_2)^{para}$ быстрая релаксация $2p_0$ уже не может определяться переходами в группу состояний $1s(E, T_2)$, как в донорах V группы, так как в этом случае получаемое теоретическое значение темпа релаксации состояния $2p_0$ намного меньше 10^{10} c^{-1} . По-видимому, скорость его релаксации обусловлена переходами в состояние $2s$, энергия которого в двухзарядных центрах должна быть несколько меньше, чем энергия $2p_0$. Положения уров-

Положение уровней отщепленной группы состояний $1s$

Состояние	$1s(E)^{ortho}$	$1s(T_2)^{ortho}$	$1s(E)^{para}$	$1s(T_2)^{para}$
Энергия, мэВ	47.5	49.9	$38.6(\pm 1)$	41

ней, отвечающих состояниям $2s(E)$, $2s(T_2)$ и $2s(A_1)$ донора магния в кремнии, неизвестны, но, проводя аналогии с другими двухзарядными центрами в кремнии (доноры VI группы), можно предположить, что энергии состояний $2s(E, T_2)$ близки к энергии состояния $2p_0$, а энергия $2s(A_1)$ из-за потенциала центральной ячейки сдвинута ниже. Так, в донорах VI группы (S, Se, Te) энергии состояний $2s(A_1)$ имеют значения в диапазоне 15–18 мэВ.

Для анализа возможности реализации различных лазерных схем, основываясь на полученных в эксперименте значениях энергий $1s(E)^{para}$ и $1s(T_2)^{para}$ состояний, был произведен расчет темпов „распада“ состояний $2p_0$ и $2s(A_1)$ в зависимости от энергии последнего. Результат расчета представлен на рис. 4. Темп внутриваллиного перехода $2p_0 \rightarrow 2s$ рассчитан в однодолинном приближении, где отличие темпов переходов связано только с отличием в энергиях соответствующего $2s$ состояния, поэтому кривая для скорости перехода $2p_0 \rightarrow 2s$ применима для любого $2s$ состояния: $2s(E)$, $2s(T_2)$, $2s(A_1)$.

Результаты вычислений показывают, что скорости релаксации состояний достигают довольно существенных значений: темп релаксации состояния $2p_0$ имеет значение $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$ при положении уровня $2s$ в диапазоне энергий от 17 до 22 мэВ, что соответствует ожидаемому диапазону значений энергии $2s(A_1)$ состояния. Релаксация же состояния $2s$ в этом же интервале его энергий $\sim (2-5) \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$. Таким образом, скорость релаксации состояния $2s(A_1)$ может быть достаточной, чтобы рассчитывать на возможность наблюдения эффек-

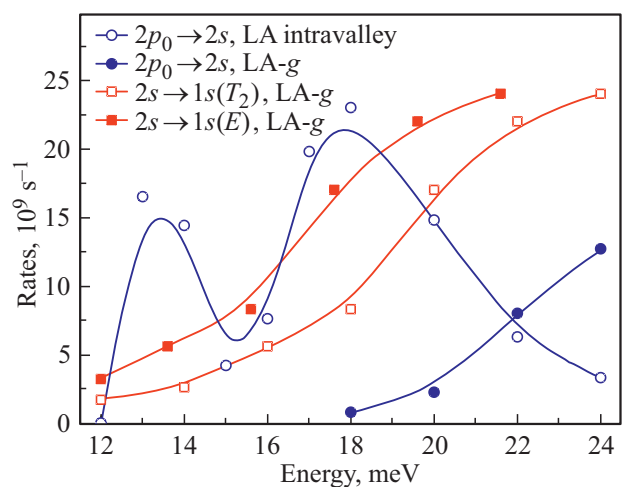


Рис. 4. Темпы релаксации уровней нейтрального донора Mg в кремнии в зависимости от положения уровня $2s$. Для определенности энергия состояния $1s(E)$ принималась равной 38.6 мэВ.

та вынужденного комбинационного рассеяния света на переходе $1s(A_1) \rightarrow 2s(A_1)$ (рис. 1). Кроме того, такой оптический переход очень эффективен: по оценкам, его матричный элемент превосходит матричный элемент перехода $2p_0 \rightarrow 1s$ (на котором развивается стимулированное излучение в донорах V группы) в ~ 4 раза, т.е. $\langle \Psi_{1s} | x | \Psi_{2p_0} \rangle / \langle \Psi_{2s} | x | \Psi_{2p_0} \rangle \approx 4$. Другая возможность — реализация вынужденного комбинационного рассеяния света в магнии на переходе $1s(A_1) \rightarrow 1s(E)$, как это было продемонстрировано для доноров V группы в кремнии [1]. Напротив, реализация схемы с инверсией населенности на переходах $2p \rightarrow 1s$ видится трудно реализуемой ввиду достаточно быстрых времен релаксации состояний $2p$ магния, по крайней мере, при малых деформациях и случая фотоионизации.

4. Заключение

С помощью спектроскопии пропускания и фотопроводимости обнаружены пара- и ортосостояния $1s$ нейтрального донора магния. Измеренные значения отличаются от полученных ранее значений в работе [3], где предполагалось, что деформационная зависимость энергии основного состояния описывается формулой, полученной для водородоподобных доноров. В случае большого химического сдвига одноэлектронное приближение хорошо описывает возбужденные состояния гелиоподобных центров. Для доноров магния такой подход не точен.

Используя полученные значения энергии состояний $1s(T_2, E)$ и варьируя положение уровней $2s$, сделаны оценки возможных темпов релаксации как указанных состояний, так и уровня $2p_0$. На основе полученных данных сделан вывод о возможности реализации механизма вынужденного рассеяния света на переходах $1s(A_1) \rightarrow 2s(A_1)$ и $1s(A_1) \rightarrow 1s(E)$.

Финансирование работы

Работа поддержана в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (19-02-00979) и совместного российско-германского проекта (№ 389056032 и 18-502-12077-ННИО). Использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ РАН на 2019 г. 0035-2019-0020-С-01.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.G. Pavlov, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, H.-W. Hübers. Phys. Status Solidi B, **250**, 9 (2013).
- [2] H.G. Grimmeiss, E. Janzén, K. Larsson. Phys. Rev. B, **25**, 2627 (1982).

- [3] L.T. Ho, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B, **5**, 462 (1972).
- [4] A.K. Ramdas, S. Rodriguez. Rep. Prog. Phys., **44**, 1297 (1981).
- [5] Yu.A. Astrov, V.B. Shuman, L.M. Portsel, N.A. Lodygin, S.G. Pavlov, N.V. Abrosimov, V.N. Shastin, H.-W. Hübers. Phys. Status Solidi A, **214**, 1700192 (2017).
- [6] S.G. Pavlov, N.V. Abrosimov, V.B. Shuman, H.L.M. Portsel, A.N. Lodygin, Yu.A. Astrov, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, K. Irmscher, A. Pohl, H.-W. Hübers. Phys. Status Solidi B, **255**, 1800514 (2018).
- [7] E. Janzén, G. Grossmann, R. Stedman, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **31**, 8000 (1985).

Редактор А.Н. Смирнов

The chemical shift and the energy of the exchange interaction of the $1s$ states of magnesium donors in silicon. Possibility of stimulated emission

V.N. Shastin¹, R.Kh. Zhukavin¹, K.A. Kovalevsky¹, V.V. Tsyplenkov¹, V.V. Rumyantsev¹, D.V. Shengurov¹, S.G. Pavlov², V.B. Shuman³, L.M. Portsel³, A.N. Lodygin³, Yu.A. Astrov³, N.V. Abrosimov⁴, J.M. Klopf⁵, H.-W. Hübers^{2,6}

¹ Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, 607680 Nizhny Novgorod, Russia

² Institute of Optical Sensor Systems, German Aerospace Center (DLR), 12489 Berlin, Germany

³ Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

⁴ Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ), 12489 Berlin, Germany

⁵ Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328 Dresden, Germany

⁶ Department of Physics, Humboldt-Universität zu Berlin, 12489 Berlin, Germany

Abstract The results of experiments on observation of split off $1s$ states that allow to determine the chemical shift and energy of exchange interaction of neutral magnesium donor in silicon are presented. The energies of $1s(E)$, $1s(T_2)$, as well as $2s(A_1)$ para states, determine the possibility of population inversion and particular mechanism of stimulated Raman scattering. The energy of $1s(T_2)$ para state was determined by Fano resonances in Si : Mg photoconductivity spectra at $T = 4$ K, while energies of $1s(T_2)$, $1s(E)$ ortho states were found based on transmission spectra at elevated temperatures. The relaxation rates have been estimated and possible stimulated emission mechanisms have been analyzed based on obtained experimental data.