

Двойные доноры магния в кремнии как потенциальная активная среда в терагерцовом диапазоне

© Р.Х. Жукавин¹, В.В. Цыпленков¹, К.А. Ковалевский¹, Ю.А. Астров², А.Н. Лодыгин²,
В.Б. Шуман², Л.М. Порцель², Н.В. Абросимов³, В.Н. Шастин¹

¹ Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Leibniz-Institut für Kristallzucht (IKZ),
12489 Berlin, Germany

E-mail: zhur@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 24 августа 2023 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2023 г.

Принята к публикации 1 сентября 2023 г.

Представлены экспериментальные результаты по наблюдению терагерцовой люминесценции при оптическом возбуждении кремния, легированного нейтральными гелиеподобными донорами магния в условиях фотоионизации при приложении одноосного давления. Рассмотрены возможные варианты создания источников стимулированного излучения на основе Si:Mg при оптическом возбуждении. Возможность получения инверсии на самом нижнем нечетном уровне и значительных коэффициентов усиления затруднено ввиду достаточно короткого времени релаксации уровня $2p_0$. Возможность использования альтернативного механизма инверсии предполагает знание релаксационных маршрутов. Теоретически рассмотрен механизм вынужденного комбинационного рассеяния, и показано, что терагерцовое стимулированное излучение при оптическом возбуждении двойных доноров магния в кремнии может быть достигнуто на механизме электронного комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: кремний, гелиеподобный донор, фотолюминесценция, вынужденное комбинационное рассеяние.

DOI: 10.61011/FTP.2023.06.56474.40k

1. Введение

Развитие источников стимулированного излучения в терагерцовом диапазоне частот диктуется важностью данного диапазона для применения при решении различных научных задач в области физики, химии, биологии, гражданской безопасности [1,2]. В этой связи особый интерес представляют примесные центры в полупроводниках, так как энергии примесных переходов соответствуют указанному спектру. Кроме того, доноры в таких материалах как германий и кремний интересны и с точки зрения создания новых квантовых устройств, а наличие лазерных систем в диапазоне донорных переходов позволило бы получить инструмент для манипуляции орбитальными состояниями [3,4]. На данном этапе получена лазерная генерация при оптическом возбуждении доноров V группы в кремнии [5]. Несмотря на заметные отличия в энергии залегания различных доноров (сурьма — 43 мэВ, висмут — 71 мэВ), разница в энергиях рабочих переходов практически отсутствует, ввиду того что энергии возбужденных состояний в полупроводниках практически не зависят от химической природы примеси. Одноосная деформация не приводит к значительной перестройке спектра стимулированного излучения, так как практически не влияет на энергию связи возбужденных уровней относительно соответствующим

ющих долин зоны проводимости. Напротив, использование эффекта вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света в кремнии, легированном мелкими донорами, дает возможность перестройки частоты излучения в достаточно широких пределах, которые имеют потенциал для расширения с помощью одноосной деформации кристалла [6].

2. Двойные доноры в кремнии

Двойные гелиеподобные доноры в кремнии (магний — Mg₀, сера — S₀, селен — Se₀, теллур — Te₀) имеют целый ряд отличий от таких водородоподобных доноров, как фосфор, сурьма, мышьяк, висмут, которые могут дать некоторые дополнительные преимущества [7,8]. Во-первых, в таких донорах наличествуют две системы уровней, отличающихся перестановочной симметрией полной волновой функции и спином (пара- и ортосостояний) [9]. Во-вторых, энергии залегания отщепленных состояний $1s$ превышают таковые для водородоподобных доноров [10]. В-третьих, результаты спектроскопии указывают на заглупление состояния $2s(A_1)$ относительно состояния $2p_0$ [9, 10]. В-четвертых, для нейтрального селена в кремнии было показано, что состояние $1s(T_2)$ является рамановски активным [11]. Схема уровней донора магния в кремнии в зависимости от одноосной

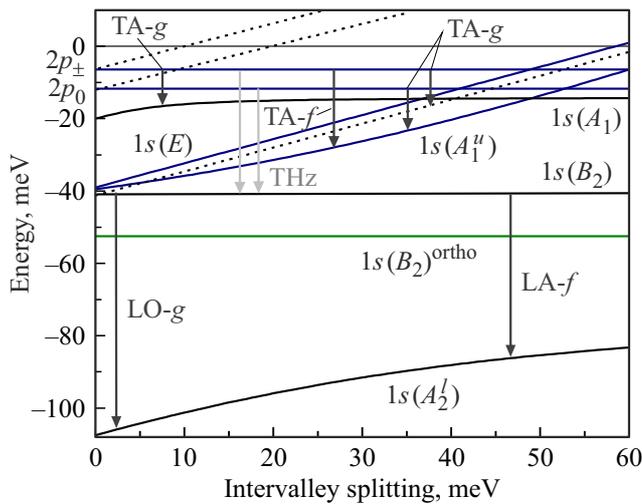


Рис. 1. Уровни энергии гелиеподобного донора Mg в кремнии при одноосном давлении вдоль кристаллографического направления [001]. Стрелки вниз указывают на возможные резонансы с междолинными фононами LO-g, LA-f, TA-f, TA-g. Не указаны верхние компоненты уровней $1s(T_2)$ -ortho, para.

деформации сжатия в направлении [100] показана на рис. 1. Данные факторы позволяют надеяться на расширение диапазона частот излучения при оптическом возбуждении доноров в кремнии. Однако на данном этапе отсутствуют данные по временам релаксации, за исключением магния, для которого было показано, что характерные времена жизни $2p_0$ и $2p_{\pm}$ оказались ~ 10 и ~ 30 пс соответственно, что накладывает ограничение на возможность получения инверсии и разумного коэффициента усиления, однако не является препятствием для ВКР. Магний имеет значительные отличия в положении основного состояния от других наиболее известных глубоких доноров, которые представлены элементами VI группы. Доноры, образующиеся при введении серы, селена и теллура, обладают очень большим химическим сдвигом, что поднимает вопрос о возможности инверсии в таких средах ввиду особенностей релаксации глубоких уровней [12]. Механизм вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) для этих доноров не проработан, так как времена релаксации для глубоких доноров неизвестны. Можно также упомянуть термодоноры [13], которые, как правило, образуют в кремнии несколько семейств доноров, отличающихся энергией ионизации, что усложняет анализ возможности создания активных сред.

Данная работа ставила своей целью получение начальных экспериментальных данных по фотолуминесценции при возбуждении нейтрального магния в кремнии. Выбор магния обусловлен энергией ионизации основного состояния 107.5 мэВ, что близко к энергии кванта излучения CO_2 -лазера (117 мэВ), используемого для исследования доноров V группы, что позволило использовать

полученные экспериментальные наработки, в частности систему фильтрации.

3. Эксперимент

Образцы для исследования были получены путем диффузионного легирования монокристаллического кремния магнием [14], имели концентрацию доноров $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что является рекордной величиной, были вырезаны в виде прямоугольного параллелепипеда, имели характерные размеры $1 \times 5 \times 7 \text{ мм}^3$ с полировкой всех граней. Образцы помещались в криогенную вставку в гелиевый сосуд Дьюара, позволяющую производить оптическую накачку образцов и прикладывать одноосное давление (рис. 2).

В качестве источника возбуждения использовался CO_2 -лазер (длина волны 10.6 микрон, 117 мэВ) с модулированной добротностью (длительность импульса 300 нс, частота повторения 300 Гц, средняя мощность ~ 0.5 Вт). Для уменьшения влияния излучения накачки на детектор Ge:Ga фильтр в виде кристаллического сапфира и сам детектор располагались вне направления распространения пучка излучения CO_2 -лазера. В качестве более мощного источника излучения использовался ТЕА CO_2 -лазер с пиковой мощностью до 100 кВт с длительностью импульса 100 нс и частотой повторения 5 Гц.

На рис. 3, а представлен результат измерения зависимости сигнала спонтанного излучения от интенсивности накачки излучением CO_2 -лазера (длина волны 10.6 микрон) для нескольких величин приложенного давления вдоль кристаллографического направления [001]. Как видно из приведенных результатов, для диапазона интенсивностей возбуждения до 4 кВт/см^2 зависимости имеют характер, близкий к линейному. При этом наблюдается рост сигнала люминесценции при увеличении величины давления.

На рис. 3, б показана зависимость сигнала спонтанного излучения как функции приложенного давления вдоль направления [001] при фиксированной интенсивности (4 кВт/см^2). Как следует из рисунка, существует несколько характерных участков: начальный участок (0–1 кбар) с отсутствием изменения, участок умеренного роста

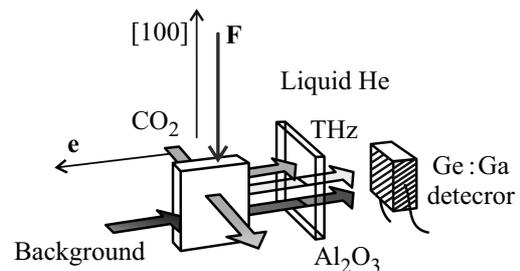


Рис. 2. Схема экспериментальной установки по наблюдению фотолуминесценции Si:Mg при оптическом возбуждении в условиях одноосного сжатия кристалла.

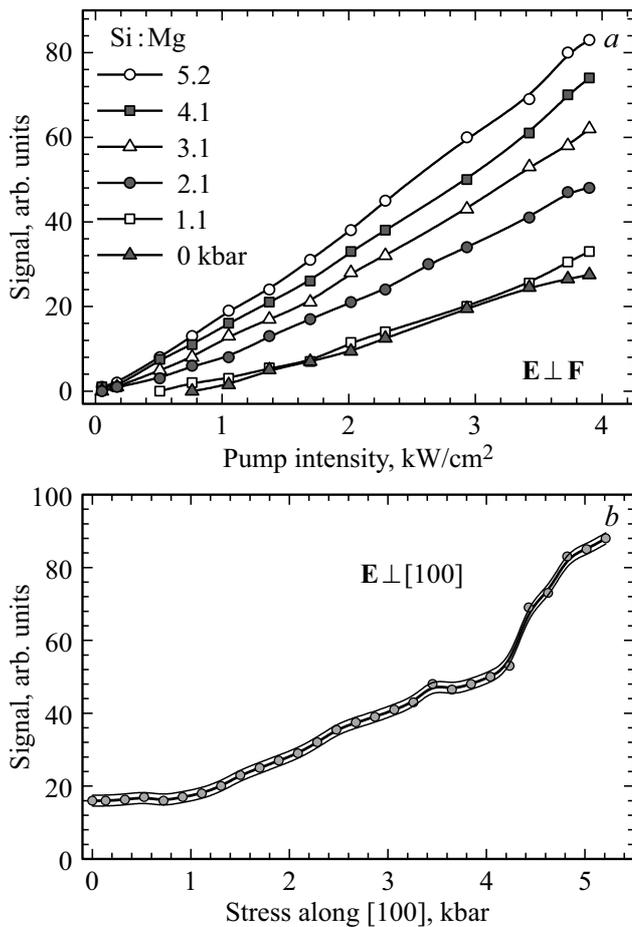


Рис. 3. *a* — зависимость сигнала спонтанного излучения от интенсивности возбуждения для нескольких величин одноосного давления вдоль кристаллографического направления [001]. *b* — зависимость интенсивности спонтанного излучения Si:Mg от величины одноосного давления вдоль кристаллографического направления [001]. Интенсивность возбуждения 4 кВт/см².

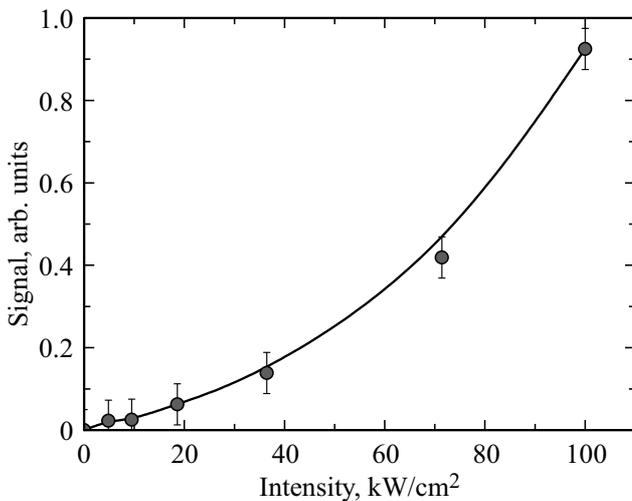


Рис. 4. Зависимость сигнала спонтанного излучения от интенсивности возбуждения при одноосном давлении 4 кбар вдоль кристаллографического направления [001].

(1–4 кбар) и участок более быстрого возрастания сигнала (4.2–4.8 кбар) с изменением скорости нарастания (4.8–5.2 кбар).

Были проведены измерения сигнала излучения при использовании мощного ТЕА СО₂-лазера для возбуждения Si:Mg. Зависимость сигнала фотолюминесценции имеет вид сверхлинейной зависимости в диапазоне до 100 кВт/см² (рис. 4)

Для исследования поглощательной способности Si:Mg в терагерцовом диапазоне как функции давления было проведено измерение модуляции поглощения фонового излучения при интенсивности 4 кВт/см² (рис. 5). Частоты фонового излучения, регистрируемые детектором, соответствуют температуре 300 К и дополнительно ограничены полосой примесного приемника Ge:Ga и используемым фильтром (кристаллический сапфир), что соответствует терагерцовому диапазону. Как следует из рисунка, при малых давлениях наблюдается небольшой рост поглощения, который сменяется уменьшением вплоть до 2 кбар и практически отсутствием изменения сигнала в диапазоне от 2 до 4 кбар.

4. Обсуждение результатов

На данном этапе отсутствует возможность измерения спектра люминесценции Si:Mg ввиду относительно слабого сигнала. Тем не менее можно ограничить число переходов, используя данные о спектре состояний, полосе пропускания фильтра и полосе чувствительности детектора (10–40 мэВ), переходами из состояний $2p_0$ и $2p_{\pm}$ в состояния $1s(T_2)$ и $1s(E)$. Причем речь идет как о переходах внутри подсистемы со спином 0, так и подсистемы со спином 1. Возможность получения стимулированного эффекта во многом определяется временами релаксации потенциальных рабочих уровней. Известны времена релаксации $2p$ уровней, которые оказались ~ 10 пс для $2p_0$ и 30 пс для $2p_{\pm}$ [15] для недеформированного кристалла кремния. Подобные времена являются относительно короткими для получения инверсии населенности и достаточного коэффициента усиления на переходах $2p_0 - 1s(E, T_2)$. Большое время релаксации $2p_{\pm}$ оставляет возможность получения инверсии, что реализовано в случае Si:Bi, где уровень $2p_{\pm}$ обладает аналогичным временем релаксации [16]. Однако в случае висмута известно, что основным каналом релаксации $2p_0$ является переход в основное состояние с излучением оптического фонона [3], что способствует малой населенности состояний $1s(E, T_2)$. Так как на данном этапе нет достаточного экспериментального материала и теоретического анализа, касающихся релаксационных переходов для электронов, находящихся на уровне $2p_0$, а также времен релаксации $1s(E, T_2)$, остается открытым вопрос о возможности создания инверсии на переходах $2p_{\pm} - 1s(T_2)$ и $2p_{\pm} - 1s(E)$. Для донорных уровней большое значение имеет наличие или отсутствие резонансов с междолинными фононами, та-

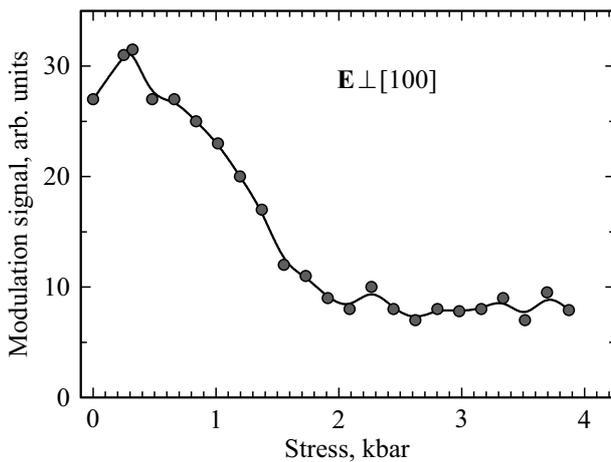


Рис. 5. Зависимость сигнала модуляции фона от величины одноосного давления вдоль кристаллографического направления [001]. Интенсивность возбуждения 4 кВт/см².

кими как LO-g (63 мэВ), TO-f (59 мэВ), LA-f (46 мэВ), TA-f (20 мэВ), LA-g (18 мэВ), TA-g (10 мэВ). На данном этапе отсутствуют окончательные данные по энергии связи состояния $1s(E)$ и $2s(A_1)$, что несколько затрудняет интерпретацию описанных выше экспериментальных данных и проведение теоретического анализа для сравнения с экспериментальными значениями времен релаксации. Кроме того, в публикациях отсутствуют данные о влиянии одноосной деформации на времена релаксации в Si:Mg для значений > 1 кбар. Таким образом, ввиду достаточно коротких времен релаксации, линейный характер зависимости от интенсивности возбуждения при средних интенсивностях (единицы кВт/см²) является достаточно естественным (рис. 3, а). Некоторое отклонение от линейного закона (рис. 4) при использовании интенсивностей до 100 кВт/см² сигнализирует о существовании усиления. Тем не менее стимулированное излучение не было получено в представленных экспериментах. Результат измерения зависимости сигнала выходного излучения от величины давления, представленный на рис. 3, б, должен быть интерпретирован с точки зрения взаимодействия с междолинными фононами. В некоторой мере, подобная интерпретация возможна при рассмотрении энергетических зазоров между уровнями $2p$ и наиболее низкими $1s$ состояниями. Качественно, на данном этапе можно заключить, что можно обнаружить диапазоны давлений, при которых выключаются взаимодействия с фононами TA-f, LA-g, TA-g (рис. 1).

Измерение модуляции поглощения фонового излучения явно указывает на возникновение поглощения в среде под воздействием накачки. Интерпретация по аналогии с донорами V группы, где фактором, определяющим потери, являются отрицательно заряженные доноры, в данном случае невозможна, так как речь идет о гелиеподобном центре, в котором третий элек-

трон должен будет обладать очень малой энергией связи. Экспериментально отрицательно заряженные доноры Mg (а также S, Se, Te) не наблюдаются при температурах 4.2 К. Однако очевидным кандидатом на роль неравновесного поглотителя является подсистема ортосостояний. Сейчас отсутствует адекватная модель, описывающая причины уменьшения населенности ортосостояний при одноосном давлении (рис. 5). Основным каналом заселения ортосостояний предполагает, в силу слабой спин-орбитальной связи, ионизацию донора и захват электрона на соседний однократно ионизованный атом магния, с соответствующим направлением спина электрона. Поэтому с точки зрения устранения этого канала предпочтительно использование энергии квантов возбуждения, меньших энергии ионизации, т.е. резонансной накачки. При этом возникает возможность рассмотрения эффекта вынужденного комбинационного рассеяния.

5. Сечение вынужденного комбинационного рассеяния

Теоретически сечение ВКР описывалось в рамках 2-го порядка теории возмущений [17,18], при этом рамановская сумма была ограничена четырнадцатью слагаемыми, соответствующими электродипольным переходам с самыми заметными значениями матричных элементов. Учет распада электронных состояний с излучением фононов учитывался добавлением к энергии состояния мнимой части, соответствующей скорости релаксации, неоднородного уширения примесных линий — вещественной части, по которой впоследствии производилось усреднение, считая, что эта добавка является случайной величиной с гауссовым распределением. Скорости релаксации всех рассматриваемых в рамановской сумме состояний принимались за величину, равную 0.1 мэВ, что близко к теоретическим оценкам [19] и экспериментальным данным по временам релаксации [15]. Сечение ВКР и матричный элемент комбинационного перехода даются формулами:

$$\sigma_{\delta} = 4\pi^2 |M|^2 \frac{\omega'}{ch^3} \frac{I_{\omega}}{\Gamma}, \quad (1)$$

$$M = \sum_m \frac{d_{2m}^* d_{m1}}{\omega_{m1} + i\delta_m + \delta - \omega} + \frac{d_{2m} d_{m1}^*}{\omega_{m1} + i(\delta_m - \delta') + \delta + \omega'}, \quad (2)$$

где I_{ω} — интенсивность излучения возбуждения ($n = V \frac{I_{\omega}}{h\nu_{\omega c}}$), d_{m2} , d_{m1} — матричные элементы электродипольных переходов, ω — частота излучения возбуждения, ω' — частота Стоксова излучения, ω_{m1} — частота перехода из основного состояния в состояние m , Γ — полуширина линии Стоксова перехода, δ_m — ширина уровня m , определяемая временем жизни состояния m либо длительностью импульса возбуждения, δ' — ширина верхнего уровня перехода, определяемая временем жизни этого состояния либо длительностью импульса

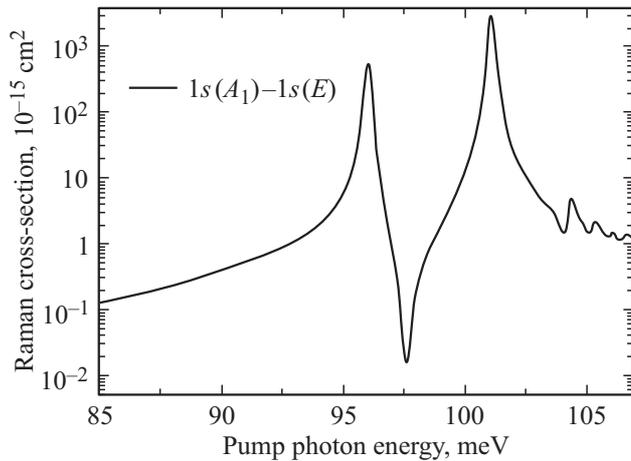


Рис. 6. Зависимость сечения ВКР на переходе $1s(A_1) \rightarrow 1s(E)$ от энергии кванта возбуждения при $\delta = \delta' = \delta_m = 0.1$ мэВ, $\Gamma = 0.2$ мэВ, $I = 0.2$ МВт/см². Энергия кванта ВКР $\hbar\omega' = \hbar\omega - 67.5$ мэВ.

возбуждения, δ — разброс энергий основного состояния, подчиняющийся нормальному закону распределения.

На рис. 6 показано сечение вынужденного комбинационного рассеяния как функции кванта возбуждения. Как и следует ожидать, максимум сечения достигается в резонансе с линиями поглощения примеси.

Как было показано для доноров V группы [5], эффект ВКР можно получить и вне резонансов с уровнями $2p_0$ и $2p_{\pm}$. Различие в выходной интенсивности для резонансного и нерезонансного случаев зависит, в частности, от величины времени релаксации конечного электронного уровня в процессе ВКР. Как правило, концентрацию магния в кремнии удастся довести до величин $\geq 10^{15}$ см⁻³, поэтому при характерных потерях в кристалле кремния в терагерцовой области спектра ≤ 0.1 см⁻¹ можно надеяться на получение искомого эффекта в условиях криогенных температур, при которых доноры не будут ионизованы.

6. Заключение

В заключение можно отметить, что в работе представлены результаты измерения терагерцовой фотолюминесценции при накачке Si:Mg при возбуждении излучением CO₂-лазера в условиях $T = 4.2$ К и одноосной деформации кристалла. Полученные зависимости от интенсивности возбуждения указывают на отсутствие усиления при умеренных интенсивностях и слабое усиление при интенсивностях ~ 100 кВт/см². Экспериментально показано, что потери в терагерцовом диапазоне максимальны при малых давлениях и спадают в несколько раз при давлении 2 кбар, при этом потери вызваны существованием подсистемы ортосостояний. Рассмотрен вариант резонансного возбуждения, и сделана теоретическая оценка сечения вынужденного комбинационного рассеяния, что

позволяет надеяться на получение стимулированного эффекта в терагерцовой области частот.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.S. Rider, V. Giannini. *Nanophotonics*, **10**, 3497 (2021).
- [2] P. Chevalier, A. Amirzhan, F. Wang, M. Piccardo, S.G. Johnson, F. Capasso, H.O. Everitt. *Science*, **366**, 856 (2019).
- [3] L.M.K. Vandersypen, M.A. Eriksson. *Phys. Today*, **72**, 38 (2019).
- [4] J. C. McCallum, B.C. Johnson, T. Botzem, *Appl. Phys. Rev.*, **8**, 031314 (2021).
- [5] S.G. Pavlov, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, H.-W. Hübers. *Phys. Status Solidi B*, **250**, 9 (2013).
- [6] P.X. Жукавин, К.А. Ковалевский, С.Г. Павлов, N. Deßmann, A. Pohl, B.B. Цыпленков, H.B. Абросимов, H. Riemann, H.W. Hübers, B.N. Шасти. *ФТП*, **54**, 816 (2020).
- [7] S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, G. Krasin, K. Khamidullin, K. Boldyrev, D. Kirilenko, A. Yachmenev, D. Ponomarev, G. Komandin, S. Lebedev, D. Prikhod'ko, M. Kovalev. *Opt. Laser Techn.*, **158**, 108873 (2023).
- [8] D.D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup, B.B. Zhou. *Nature Photonics*, **12**, 516 (2018).
- [9] K. Bergman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2827 (1986).
- [10] A. K. Ramdas, S. Rodriguez. *Rep. Progr. Phys.*, **44**, 1297 (1981).
- [11] A. DeAbreu, C. Bowness, R.J.S. Abraham, A. Medvedova, K.J. Morse, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, S. Simmons. *Phys. Rev. Appl.*, **11**, 044036 (2019).
- [12] H.A. Бекин. *ФТП*, **54**, 922 (2020). [N.A. Bekin. *Semiconductors*, **54**, 1112 (2020)].
- [13] P. Wagner, J. Hage. *Appl. Phys. A*, **49**, 123 (1989).
- [14] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, V.B. Shuman, A.N. Lodygin, N.V. Abrosimov. *Phys. Status Solidi A*, **219**, 2200463 (2022).
- [15] N. Dessmann, S.G. Pavlov, A. Pohl, V.B. Shuman, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, Yu.A. Astrov, N.V. Abrosimov, B. Redlich, H.-W. Hübers. *Phys. Rev. B*, **106**, 195205 (2022).
- [16] N. Stavrias, K. Saeedi, B. Redlich, P.T. Greenland, H. Riemann, N.V. Abrosimov, M.L.W. Thewalt, C.R. Pidgeon, B.N. Murdin. *Phys. Rev. B*, **96**, 155204 (2017).
- [17] В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Теоретическая физика*. Т. IV. *Квантовая электродинамика* (М., Наука, 1989) с. 255.
- [18] И.Р. Шен. *Принципы нелинейной оптики* (М., Наука, 1989) с. 148.
- [19] S.G. Pavlov, L.M. Portsel, V.B. Shuman, A.N. Lodygin, Yu.A. Astrov, N.V. Abrosimov, S.A. Lynch, V.V. Tsyplenkov, H.W. Hübers. *Phys. Rev. Mater.*, **5**, 114607 (2021).

Double magnesium donors as a potential active medium in the terahertz range

*R.Kh. Zhukavin¹, V.V. Tsyplenkov¹, K.A. Kovalevsky¹,
Yu.A. Astrov², A.N. Lodygin², V.B. Shuman²,
L. M. Porzel², N.V. Abrosimov³, V.N. Shastin¹*

¹ Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

² Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

³ Leibniz-Institut für Kristallzucht (IKZ),
12489 Berlin, Germany

Abstract Experimental results on the observation of terahertz luminescence under optical excitation of silicon doped with neutral helium-like magnesium donors under photoionization conditions under uniaxial pressure are presented. Possible options for creating stimulated radiation sources based on Si:Mg under optical excitation are considered. The possibility of obtaining inversion at the lowest odd level and significant gain coefficients is difficult due to the rather short relaxation time of the $2p_0$ level. The possibility of using an alternative inversion mechanism presupposes knowledge of relaxation routes. The mechanism of stimulated Raman scattering is theoretically considered and it is shown that terahertz stimulated radiation with optical excitation of double magnesium donors in silicon can be achieved using the mechanism of electronic-type Raman scattering.