

МОДЕЛЬ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Предложена квазиклассическая модель расчета донорно-акцепторной (ДА) фотолюминесценции кристаллических полупроводников с водородоподобными примесями при низких (гелиевых) температурах и низких уровнях фотовозбуждения. Считается, что легирующие и компенсирующие атомы примесей образуют в кристаллической матрице нестехиометрическую простую кубическую «примесную решетку». Распределение уровней энергии и основных, и возбужденных состояний примесей предполагается гауссовым. Результаты расчета по предложенной формуле зависимости положения максимума линии ДА фотолюминесценции от концентрации и степени компенсации основных примесей согласуются с известными экспериментальными данными для кристаллов германия *p*- и *n*-типа.

Существующие модели излучательной рекомбинации донорно-акцепторных (ДА) пар все еще не позволяют рассчитывать зависимости положения максимума линии излучения от концентрации водородоподобных примесей, которые количественно согласовывались бы с имеющимися экспериментальными данными (см., например, [1–5]).

Цель работы — предложить формулу для расчета зависимости положения максимума полосы ДА фотолюминесценции кристаллического германия от концентрации основной (легирующей) примеси и степени ее компенсации неосновной (компенсирующей) примесью с учетом электростатических флуктуаций потенциальной энергии ионов примесей, а также неравновесных электронов на дне *c*-зоны и дырок на потолке *v*-зоны при низких температурах и низких уровнях фотовозбуждения кристалла.

Рассмотрим слабо легированный и умеренно компенсированный кристаллический полупроводник *p*-типа. Пусть объемная концентрация водородоподобных акцепторов $|a\rangle$ в зарядовых состояниях (0) и (–1) [обозначим их $|a, 0\rangle$ и $|a, -1\rangle$] равна $N_a = N_0 + N_{-1}$, а концентрация доноров $|d\rangle$ в зарядовых состояниях (+1) [обозначим их $|d, +1\rangle$] равна $N_d = N_{+1} < N_a$. (Зарядовые состояния примесей выражены в единицах элементарного заряда *e*.) Степень компенсации акцепторов донорами есть $0 < K = N_d/N_a < 1$.

При низких температурах и низких уровнях фотовозбуждения кристалла концентрация дырок *v*-зоны $p \ll K(1 - K)N_a$, где $K(1 - K)$ — доля пар акцепторов, лимитирующих по [6] высокотемпературную прыжковую миграцию между ними дырок. Условие электрической нейтральности кристалла имеет вид [7]: $N_{-1} \approx KN_a = N_d$.

Следуя [8], примем, что легирующая (акцепторы) и компенсирующая (доноры) примеси образуют в кристаллической матрице полупроводника нестехиометрическую простую кубическую решетку с периодом трансляции $d_{im} \approx 1.24[(1 + K)N_a]^{-1/3}$, где $(1 + K)N_a = N_d + N_a$ — концентрация всех примесей. Величина d_{im} равна среднему диаметру сферической области в кристалле, приходящейся на один атом или ион примеси (как на донор, так и на акцептор). Примем, что плотность распределения уровней энергии и основных, и возбужденных состояний акцепторов в запрещенной зоне имеет нормальное (гауссово) распределение [9]. Тогда среднеквадратичная флуктуация уровней энергии акцепторов (эффективная ширина акцепторной зоны) W_a при учете только кулоновского взаимодействия акцептора $|a, -1\rangle$ с ионами 1-й координационной сферы примесной решетки с периодом d_{im} равна [8]:

$$W_a = (e^2/4\pi\epsilon d_{im})[12K/(1 + K)]^{1/2}, \quad (1)$$

где $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$ — статическая диэлектрическая проницаемость кристаллической матрицы.

Из условия электрической нейтральности при $W_a \gg k_B T$ без учета возбужденных состояний акцепторов уровень Ферми $E_F^{(v)} < 0$ определяется уравнением (см., например, [7, 8]):

$$2K = 1 - \operatorname{erf}[(E_F^{(v)} + I_a + k_B T \ln \beta_a)/\sqrt{2} W_a], \quad (2)$$

Секция 4. Прикладные проблемы физики конденсированного состояния

где k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, I_a — энергия термической ионизации одиночного акцептора из основного (невозбужденного) состояния; β_a — фактор вырождения уровня энергии водородоподобного акцептора; величины $E_F^{(v)}$ и I_a отсчитываются от потолка v -зоны нелегированного кристалла.

Акт DA фотолюминесценции включает три стадии:

1) Неравновесный электрон, «поднятый» фотоном из v -зоны в c -зону, термализуясь, опускается на дно c -зоны (кинетическая энергия $E_{kin}^{(n)} = 0$), а неравновесная дырка, термализуясь, поднимается на потолок v -зоны (кинетическая энергия $E_{kin}^{(p)} = 0$). Тогда полные энергии электрона E_n и дырки E_p равны их потенциальным энергиям U_n и U_p . Среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии электрона, перешедшего со дна c -зоны на возбужденное состояние ($s = 2, 3, \dots$) электрически нейтрального донора $|d, 0; s\rangle$, и дырки, перешедшей с потолка v -зоны на возбужденное состояние ($q = 2, 3, \dots$) электрически нейтрального акцептора $|a, 0; q\rangle$, равны W_n и W_p соответственно. Донор $|d, +1\rangle$ обладает энергией $E_{d,+1}$, а акцептор $|a, -1\rangle$ — энергией $E_{a,-1}$. Полагаем, что ионы доноров $|d, +1\rangle$ и акцепторов $|a, -1\rangle$ не имеют возбужденных состояний. Кулоновская энергия взаимодействия донора $|d, +1\rangle$ и акцептора $|a, -1\rangle$ на расстоянии d_{im} равна $U_{-1,+1} = -e^2/4\pi\epsilon d_{im}$. Среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии донора $|d, +1\rangle$ и акцептора $|a, -1\rangle$ равны W_d и W_a . В начальном состоянии энергия электрона на дне c -зоны, дырки на потолке v -зоны и DA пары ионов есть

$$E_{in} = U_n + U_p + \sqrt{W_d^2 + W_n^2} + E_{d,+1} + E_{a,-1} + U_{-1,+1} + \sqrt{W_a^2 + W_p^2}. \quad (3)$$

2) Электрон c -зоны захватывается донором в состоянии $|d, +1\rangle$, и образуется возбужденное состояние донора $|d, 0; s\rangle$ с энергией, равной $E_{d,0;s} = E_d/s^2$, где E_d — уровень энергии основного состояния нейтрального донора. Аналогично, дырка v -зоны захватывается акцептором в состоянии $|a, -1\rangle$, и образуется акцептор $|a, 0; q\rangle$ с энергией $E_{a,0;q} = E_a/q^2$, где E_a — уровень энергии основного состояния нейтрального акцептора. Индексы s и q обозначают номера «орбит» электрона в возбужденном состоянии донора $|d, 0\rangle$ и дырки в возбужденном состоянии акцептора $|a, 0\rangle$; $s = q = 1$ для основного состояния примесей. Энергия DA пары в конечном состоянии есть

$$E_{fin} = E_{d,0;s} + E_{a,0;q}, \quad (4)$$

где учтено, что и электрон со дна c -зоны, и дырка с потолка v -зоны захватываются на возбужденное состояние нейтрального донора и нейтрального акцептора (см., например, [10]).

3) Неравновесные электрон на доноре и дырка на акцепторе излучательно рекомбинируют (если они находятся на расстоянии d_{im}), испуская фотон с энергией $\hbar\omega_{em}$. Считаем, что среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии электрона, перешедшего со дна c -зоны на донор (состояние $|d, 0; s\rangle$), дырки, перешедшей с потолка v -зоны на акцептор (состояние $|a, 0; q\rangle$), иона донора и иона акцептора равны, т. е. $W_n = W_p = W_d = W_a$. Тогда энергия фотона, испускаемого в одном акте DA рекомбинации, с учетом (1)–(4) равна

$$\hbar\omega_{em} = I_g - E_{d;s} - E_{a;q} - U_{-1,+1} - 2^{3/2} W_a, \quad (5)$$

где $I_g > 0$ — ширина запрещенной энергетической зоны нелегированного полупроводника; $E_{d;s} = E_{d,+1} - E_{d,0;s} > 0$ — энергия термической ионизации находящегося в возбужденном состоянии $|d, 0; s\rangle$ электронейтрального донора (отрыва электрона от донора $|d, 0; s\rangle$ и перехода его на дно c -зоны с нулевой кинетической энергией), $E_{a;q} = E_{a,-1} - E_{a,0;q} > 0$ — энергия термической ионизации находящегося в возбужденном состоянии $|a, 0; q\rangle$ электронейтрального акцептора (отрыва дырки от акцептора $|a, 0; q\rangle$ и перехода ее на потолок v -зоны с нулевой кинетической энергией). Считаем, что DA рекомбинация происходит между электроном донора в возбужденном состоянии $|d, 0; s\rangle$ и дыркой акцептора в возбужденном состоянии $|a, 0; q\rangle$ при $E_{d;s} = I_{d;s} = I_d/s^2$ и $E_{a;q} = -E_F^{(v)}$. Отметим, что энергия термической ионизации донора из первого возбужденного состояния ($s = 2$) равна $I_{d;2} = I_d/4$, где I_d — энергия термической ионизации донора из основного состояния ($s = 1$).

Рассчитанные по формуле (5) зависимости положения максимума $\hbar\omega_{em}$ линии DA фотолюминесценции от концентрации основной примеси N_a (или N_d) и степени ее компенсации K в целом количественно согласуются с экспериментальными данными [1, 11, 12] для кристаллов германия p - и n -типа. Умеренные расхождения расчетной кривой с экспериментальными данными при увеличении $N_{a(d)}$ (или уменьшении K) можно объяснить приближением к переходу полупроводника из «изоляторного» состояния в «металлическое». Это приводит к перекрытию акцепторной зоны с потолком v -зоны (или донорной зоны с дном c -зоны) и переходу от межпримесной к межзонной (краевой) рекомбинации электронов и дырок.

Итак, в работе предложена модель DA фотолюминесценции, учитывающей зоны разрешенных значений энергии для электронов и дырок, а также зоны водородоподобных примесей в энергетической щели кристаллических полупроводников. Считалось, что легирующие и компенсирующие атомы примесей в кристаллической матрице формируют нестехиометрическую простую кубическую «примесную решетку». Предполагалась нормальная (гауссова) плотность распределения уровней энергии акцепторов (и доноров) в запрещенной зоне. Получена формула, описывающая зависимость положения максимума полосы DA фотолюминесценции от концентрации примесей в полупроводниках при низких температурах и низких уровнях фотовозбуждения полупроводника. Расчеты по предложенной модели в целом количественно согласуются с известными экспериментальными данными по положению максимума линии DA рекомбинации в кристаллах германия p - и n -типа.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Список литературы

1. Доброго, В.П. Межпримесная излучательная рекомбинация в компенсированном германии / В.П. Доброго, И.С. Шлимак // ФТП. – 1967. – Т. 1, № 10. – С. 1478–1485.
2. Williams, F. Donor–acceptor pairs in semiconductors / F. Williams // Phys. Status Solidi. – 1968. – Vol. 25, № 2. – P. 493–512.
3. Стыс, Л.Е. Особенности донорно-акцепторной рекомбинации в слабо легированных компенсированных полупроводниках / Л.Е. Стыс, М.Г. Фойгель // ФТП. – 1985. – Т. 19, № 2. – С. 217–223.
4. Стыс, Л.Е. Кинетика донорно-акцепторной рекомбинации в слабо легированных компенсированных полупроводниках / Л.Е. Стыс, М.Г. Фойгель // ФТП. – 1985. – Т. 19, № 2. – С. 224–229.
5. Леванюк, А.П. Краевая люминесценция прямозонных полупроводников / А.П. Леванюк, В.В. Осипов // УФН. – 1981. – Т. 133, № 3. – С. 427–477.
6. Максимальная прыжковая электропроводность на постоянном токе по водородоподобным примесям в полупроводниках / Н.А. Поклонский [и др.] // ФТП. – 2022. – Т. 56, № 11. – С. 1046–1054.
7. Drift-diffusion model of hole migration in diamond crystals via states of valence and acceptor bands / N.A. Poklonski [et al.] // J. Phys. Commun. – 2018. – Vol. 2, № 1. – P. 015013 (1–14).
8. Poklonski, N.A. Quasiclassical description of the nearest-neighbor hopping dc conduction via hydrogen-like donors in intermediately compensated GaAs crystals / N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii // Semicond. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 25, № 8. – P. 085006 (1–6).
9. Грибковский, В.П. Генерация излучения на переходах с участием гауссовых примесных зон / В.П. Грибковский, В.К. Кононенко // ЖПС. – 1970. – Т. 12, № 1. – С. 45–56.
10. Shah, J. Donor-acceptor pair recombination involving the first excited state of a donor in GaAs / J. Shah, R.C.C. Leite, J.P. Gordon // Phys. Rev. – 1968. – Vol. 176, № 3. – P. 938–942.
11. Dobrego, V.P. The influence of local potential fluctuations on the low-temperature radiative recombination of compensated germanium / V.P. Dobrego, I.S. Shlimak // Phys. Status Solidi. – 1969. – Vol. 33, № 2. – P. 805–809.
12. Rentzsch, R. Photoluminescence of heavily doped and compensated germanium / R. Rentzsch, I.S. Shlimak // Phys. Status Solidi A. – 1977. – Vol. 43, № 1. – P. 231–238.