

РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ БЕСФОНОННОЙ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ**Н. А. Поклонский***, И. И. Аникеев, С. А. Вырко

УДК 621.315.592

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: poklonski@bsu.by

(Поступила 21 июля 2023)

Предложена формула для расчета спектрального положения максимума линии бесфононной донорно-акцепторной (DA) фотолюминесценции ковалентных полупроводников *p*- и *n*-типа с водородоподобными примесями при низких температурах и низких уровнях стационарного межзонного фотовозбуждения. В модели использована нестехиометрическая простая кубическая примесная решетка, образованная совместно легирующими (основными) и компенсирующими (неосновными) атомами примесей в кристаллической матрице. Предположено, что плотности распределения уровней энергии доноров, образующих D^0 -зону, и уровней энергии акцепторов, образующих A^0 -зону, в запрещенной зоне кристалла являются гауссовыми с равными среднеквадратичными флуктуациями энергии ионизации. Считалось, что акт бесфононной излучательной DA-рекомбинации происходит только между ближайшими соседями в примесной решетке: при переходе неравновесного электрона с уровня энергии первого возбужденного состояния донора на уровень энергии акцептора в A^0 -зоне, совпадающий с уровнем Ферми в этой зоне в полупроводниках *p*-типа, или при переходе неравновесной дырки с уровня энергии первого возбужденного состояния акцептора на уровень энергии донора в D^0 -зоне, совпадающий с уровнем Ферми в этой зоне в полупроводниках *n*-типа. Результаты расчета зависимости максимума бесфононной линии DA-фотолюминесценции от концентрации и степени компенсации основных примесей неосновными согласуются с известными экспериментальными данными для нейтронно-трансмутационно легированных кристаллов германия.

Ключевые слова: водородоподобные доноры и акцепторы, нестехиометрическая решетка из атомов примесей, стационарная донорно-акцепторная фотолюминесценция, бесфононная линия.

A formula is proposed for calculating the spectral position of the peak of non-phonon line (zero phonon line, ZPL) of donor-acceptor (DA) photoluminescence in *p*- and *n*-type covalent semiconductors with hydrogen-like impurities at low temperatures and low levels of stationary interband photoexcitation. The model uses a non-stoichiometric simple cubic impurity lattice formed jointly by doping (majority) and compensating (minority) impurity atoms in the crystal matrix. It is assumed that the distribution densities of energy levels of donors forming D^0 -band and energy levels of acceptors forming A^0 -band in the band gap of the crystal are Gaussian with equal root-mean-square fluctuations of the ionization energy. It is considered that the act of non-phonon radiative DA-recombination occurs only between nearest neighbors in the impurity lattice: upon a nonequilibrium electron transition from the energy level of the first excited state of donor to the acceptor energy level in the A^0 -band, which coincides with the Fermi level in this band in a *p*-type semiconductors or upon a nonequilibrium hole transition from the energy level of the first excited state of acceptor to the donor energy level in the D^0 -band, which coincides with the Fermi level in this band in an *n*-type semiconductors. The results of calculating the dependence of the maximum of DA-photoluminescence non-phonon line on the concentration and degree of compensation of majority impurities by minority impurities

LATTICE MODEL OF NON-PHONON DONOR-ACCEPTOR PHOTOLUMINESCENCE IN GERMANIUM CRYSTALS**N. A. Poklonski***, I. I. Anikeev, S. A. Vyrko (Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: poklonski@bsu.by)

*Автор, с которым следует вести переписку.

are consistent with the known experimental data for neutron-transmutation doped germanium crystals.

Keywords: hydrogen-like donors and acceptors, non-stoichiometric lattice of impurities, stationary donor-acceptor photoluminescence, non-phonon line.

Введение. В ковалентных и ковалентно-ионных кристаллических полупроводниках наблюдаются различные виды фотолюминесценции в зависимости от концентрации и типа водородоподобных примесей [1, 2]. В слаболегированных полупроводниках, когда расстояние между атомами примесей велико и межпримесное кулоновское взаимодействие мало, примеси формируют в запрещенной зоне кристалла дискретные уровни энергии. При умеренных концентрациях примесей, когда расстояние между ними уменьшается и взаимодействие примесей увеличивается, они формируют в энергетической щели кристалла примесные зоны: доноры — D^0 -зону, акцепторы — A^0 -зону. В сильнолегированных вырожденных полупроводниках на металлической стороне концентрационного фазового перехода изолятор–металл (перехода Мотта) D^0 - или A^0 -зоны расширяются и перекрываются с ближайшими c - или v -зонами разрешенных значений энергии.

Рекомбинационные донорно-акцепторные (DA) излучательные переходы используются как при создании светоизлучающих полупроводниковых приборных структур [3, 4], так и при контроле однородности распределения примесей в кристаллической матрице [1, 5] для целей оптического материаловедения. Существующие модели излучательной рекомбинации DA-пар не позволяют рассчитывать зависимости положения максимума линии излучения от концентрации водородоподобных примесей, которые количественно согласуются с экспериментальными данными (см., например, [2, 6—8]). В этих моделях DA-рекомбинации влияние кулоновского взаимодействия ионов примесей, приводящее к формированию в энергетической щели кристаллической матрицы примесных зон, на положение спектрального максимума интенсивности линии бесфононной фотолюминесценции явно не учитывается. В [9, 10] изучены спектры DA-рекомбинации в кристаллах фосфида галлия и обнаружены узкие линии фотолюминесценции, расположенные вблизи края собственного (межзонного, фундаментального) поглощения. Для описания спектрального положения этих линий использована модель изолированных DA-пар, когда расстояние между парами мало по сравнению со средним расстоянием между водородоподобными примесями в DA-паре. Отмечено, что с увеличением концентрации примесей в спектральном положении максимума линии бесфононной DA-рекомбинации определяющим является вклад пространственных флуктуаций электростатического потенциала, создаваемого ионами примесей, а модель изолированных пар не работает. При концентрации примесей примерно в десять раз большей критической концентрации, необходимой для перехода полупроводника при температуре жидкого гелия из изоляторного состояния в металлическое, проявляется только межзонная (краевая) фотолюминесценция [2, 11].

Цель работы — предложить аналитическую формулу для расчета зависимости положения максимума бесфононной линии DA-фотолюминесценции кристаллических ковалентных полупроводников от концентрации основной (легирующей) водородоподобной примеси и степени ее компенсации неосновной (компенсирующей) водородоподобной примесью с учетом электростатических флуктуаций потенциальной энергии ионов примесей при низких температурах и уровнях стационарного межзонного фотовозбуждения кристаллов. В качестве объекта исследования выбраны кристаллы германия p - и n -типа, в которые однородное и контролируемое введение акцепторов (Ga) и доноров (As) реализовано посредством нейтронного трансмутационного легирования. Физико-технологические аспекты легирования образцов кристаллического германия различного изотопного состава при облучении их тепловыми реакторными нейтронами с последующим полным термическим отжигом (24 ч при 450 °C) радиационных дефектов представлены в [12—14].

Основные соотношения модели DA-рекомбинации. В качестве примера рассмотрим трехмерный кристаллический полупроводник p -типа. Пусть концентрация водородоподобных акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (−1) равна $N_a = N_0 + N_{-1}$, а концентрация водородоподобных доноров, полностью находящихся в зарядовых состояниях (+1), $N_d = N_{+1} < N_a$. (Зарядовые состояния примесей выражены в единицах элементарного заряда e .) Степень компенсации акцепторов донорами $0 < K = N_d/N_a < 1$.

Определенная из теоремы вириала абсолютная температура T_j , при которой минимальная зонная электропроводность дырок по состояниям v -зоны равна максимальной прыжковой электропроводности дырок по акцепторам [15], имеет вид [16, 17]:

$$T_j \approx \frac{0.728}{k_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} (KN_a)^{1/3}, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана; e — элементарный заряд; ϵ_r — низкочастотная относительная диэлектрическая проницаемость (определяется электронами ν -зоны на фоне ионных остовов кристаллической матрицы); ϵ_0 — электрическая постоянная; $\epsilon_r = 15.4$ для кристаллов германия [18].

В области низких температур ($T < T_j$) и при низких уровнях фотовозбуждения кристалла концентрация дырок ν -зоны $p \ll K(1-K)N_a$, где $K(1-K)$ — доля пар акцепторов, лимитирующих, согласно [15], высокотемпературный участок прыжковой миграции дырок между акцепторами. При этом уравнение электрической нейтральности полупроводника p -типа имеет вид [19]:

$$N_{-1} = p + N_{+1} \approx KN_a = N_d, \quad (2)$$

где $N_a + N_d = (1+K)N_a$ — суммарная концентрация водородоподобных примесей замещения атомов кристаллической матрицы; $N_{-1} + N_{+1} = 2KN_a$ — концентрация ионов примесей.

Средние по объему кристалла вероятности $\langle f_0 \rangle$ и $\langle f_{-1} \rangle$ того, что случайно выбранный в кристаллической матрице акцептор находится в зарядовом состоянии (0) (является электрически нейтральным) или в зарядовом состоянии (-1) (является однократно отрицательно заряженным ионом) [17, 19]:

$$\langle f_0 \rangle = N_0 / N_a = \int_{-\infty}^{+\infty} G_a f_0 d(E_a - I_a) = 1 - K, \quad \langle f_{-1} \rangle = N_{-1} / N_a = \int_{-\infty}^{+\infty} G_a f_{-1} d(E_a - I_a) = K, \quad (3)$$

где G_a — гауссова плотность распределения состояний для дырок в акцепторной зоне (A^0 -зоне), $f_0 = 1 - f_{-1} = \{1 + [\beta_a(q_m)]^{-1} \exp[-(E_F^{(v)} + E_a)/k_B T]\}^{-1}$ — вероятность заполнения состояния с уровнем энергии E_a дыркой; $\beta_a(q_m)$ — эффективный фактор вырождения уровня энергии E_a водородоподобного акцептора при учете q_m уровней (невозбужденного состояния $q = 1$ и $(q_m - 1)$ возбужденных); $E_a = E_{a,-1} - E_{a,0} > 0$ — энергия ионизации электрически нейтрального акцептора из основного ($q = 1$) состояния (отрыва дырки от нейтрального акцептора и перехода ее на потолок ν -зоны нелегированного кристалла) (рис. 1); $E_F^{(v)} < 0$ — уровень Ферми, T — абсолютная температура; за начало отсчета $E_F^{(v)}$, I_a и E_a выбран потолок ν -зоны ($E_\nu = 0$) нелегированного кристалла.

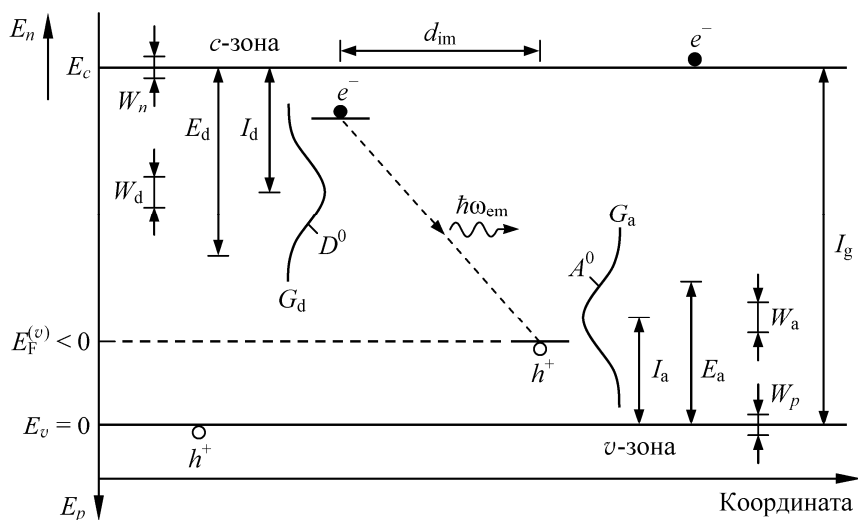


Рис. 1. Схема DA-рекомбинации электронов (e^-) и дырок (h^+) в полупроводнике p -типа: E_n и E_p — энергии электрона и дырки; E_c и E_ν — дно c -зоны и потолок ν -зоны нелегированного кристаллического полупроводника; $E_F^{(v)} < 0$ — уровень Ферми, отсчитанный от потолка ν -зоны ($E_\nu = 0$); $I_g = E_c - E_\nu$ — ширина запрещенной энергетической зоны (щели) нелегированного полупроводника; G_d и G_a — гауссовы плотности распределения уровней энергии доноров E_d , формирующих D^0 -зону (относительно энергии ионизации одиночного донора I_d), и уровней энергии акцепторов E_a , формирующих A^0 -зону (относительно энергии ионизации одиночного акцептора I_a); $\hbar\omega_{em}$ — энергия фотона, испускаемого в одном акте DA-рекомбинации электрона на нейтральном доноре и дырки на нейтральном акцепторе; W_d и W_a — эффективные ширины донорной D^0 и акцепторной A^0 зон; W_n и W_p — среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии электронов c -зоны и дырок ν -зоны; $d_{im} = 2R_{im} \approx 1.24(N_a + N_d)^{-1/3}$ — расстояние между атомами примесей в кристаллической матрице — длина ребра нестехиометрической простой кубической решетки из акцепторов и доноров

Эффективный фактор вырождения уровня энергии водородоподобного акцептора E_a [20—22]:

$$\beta_a(q_m) = \beta_a \sum_{q=1}^{q_m} q^2 \exp\left[\frac{(1-q^2)E_a}{q^2 k_B T}\right], \quad (4)$$

где β_a — фактор вырождения основного ($q = 1$) уровня энергии водородоподобного акцептора в ковалентных и ковалентно-ионных кристаллических полупроводниках [23]; $\beta_a = 4$ для кристаллов германия p -типа, легированных галлием; $q_m = (2R_{im}/a_p)^{1/2}$ — наибольшее число возможных возбужденных состояний акцептора в зарядовом состоянии (0); $R_{im} = [3/4\pi(N_d + N_a)]^{1/3} \approx 0.62[(1+K)N_a]^{-1/3}$ — радиус сферической области, приходящейся на один атом примеси в кристаллической матрице; $a_p = e^2/8\pi\epsilon_r\epsilon_0 I_a$ — радиус боровской орбиты дырки на уединенном (одиночном) акцепторе с энергией ионизации I_a из невозбужденного ($q = 1$) состояния в ν -зону; $q_m = 1$ формально соответствует основному состоянию акцептора.

Примем, что плотность распределения уровней энергии основных и возбужденных состояний акцепторов и доноров в запрещенной зоне (рис. 1) имеют нормальное (гауссово) распределение [24, 25]:

$$G_a = \frac{1}{W_a \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E_a - I_a)^2}{2W_a^2}\right], \quad G_d = \frac{1}{W_d \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E_d - I_d)^2}{2W_d^2}\right], \quad (5)$$

где W_a^2 и W_d^2 — дисперсии уровней энергии акцепторов относительно I_a и уровней энергии доноров относительно I_d в энергетической щели полупроводника; $\int_{-\infty}^{+\infty} G_a d(E_a - I_a) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_d d(E_d - I_d) = 1$.

Далее, следуя [26], примем, что легирующая примесь (акцепторы) с концентрацией $N_a = N_0 + N_{-1}$ и компенсирующая (доноры) с концентрацией $N_d = KN_a$ “формируют” в кристаллической матрице полупроводника нестехиометрическую простую кубическую решетку с периодом трансляции $d_{im} = 2R_{im} \approx 1.24[(1+K)N_a]^{-1/3}$. Величина d_{im} равна диаметру сферической области в кристалле, приходящейся на один атом примеси (как на донор, так и на акцептор). В такой примесной решетке у каждого атома примеси имеется шесть ближайших соседей (первая координационная сфера). Доля электрически нейтральных акцепторов в примесной решетке равна $(1-K)/(1+K)$, а доля отрицательно заряженных акцепторов $K/(1+K)$ равна доле положительно заряженных доноров в этой решетке. (Отметим, что величина d_{im} близка к среднему расстоянию между примесями, определенному в [27] методом полиэдров Вороного—Дирихле.)

Среднеквадратичная флуктуация уровней энергии акцепторов (эффективная ширина акцепторной зоны) W_a при учете только кулоновского взаимодействия акцептора в зарядовом состоянии (-1) с ионами первой координационной сферы условной примесной решетки с периодом трансляции d_{im} , согласно [28]:

$$W_a = \left(\sum_{i=1}^6 P_i U_i^2\right)^{1/2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{im}} \left(\frac{12K}{1+K}\right)^{1/2}, \quad (6)$$

где $P_i = 2K/(1+K)$ — вероятность того, что около выделенного иона примеси любой из шести узлов примесной решетки в 1-й координационной сфере занят ионизованным акцептором или донором; $1/(1+K)$ — доля акцепторов в узлах примесной подрешетки; $|U_i| = e^2/4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{im}$ — модуль кулоновской энергии взаимодействия выделенного иона с расположенными на расстоянии $d_{im} = 2R_{im} \approx 1.24[(1+K)N_a]^{-1/3}$ ближайшими ионами в простой кубической решетке из легирующих и компенсирующих примесей; здесь учтено, что средняя энергия взаимодействия ионов в примесной решетке равна нулю: $\sum_{i=1}^6 P_i U_i = 0$.

Далее рассматриваются концентрации легирующей примеси, степени ее компенсации K , температуры $T \ll T_j$ и низкие уровни межзонного фотовозбуждения кристаллов, для которых концентрация неравновесных дырок ν -зоны $p \ll K(1-K)N_a$. При этом условии величина $E_F^{(v)} < 0$, согласно уравнению электрической нейтральности (2) с учетом (3) при $W_a \gg k_B T$ (формально в пределе нулевой абсолютной температуры, когда $\beta_a(q_m) = \beta_a$), задается соотношением (см., например, [19, 28]):

$$2K = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{E_F^{(v)} + I_a + k_B T \ln \beta_a}{\sqrt{2}W_a}\right). \quad (7)$$

Предлагаемая схема DA-фотолуминесценции включает в себя пять соотношений между энергиями доноров, акцепторов, электронов и дырок:

1) Неравновесный электрон, “поднятый” фотоном из ν -зоны в c -зону, термализуясь, опускается

на дно c -зоны, а неравновесная дырка, термализуясь, поднимается на потолок v -зоны. Ион донора в зарядовом состоянии (+1) обладает энергией $E_{d,+1}$, ион акцептора в зарядовом состоянии (-1) — энергией $E_{a,-1}$. Ионы доноров и ионы акцепторов не имеют возбужденных состояний [29]. При низких температурах ($T < T_i$) среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии иона донора W_d и иона акцептора W_a намного больше среднеквадратичных флуктуаций потенциальной энергии свободных (делокализованных) электронов c -зоны W_n и дырок v -зоны W_p (см., например, [17]).

2) Электрон со дна c -зоны безызлучательно захватывается на донор в зарядовом состоянии (+1) и образуется электрически нейтральный донор в возбужденном состоянии ($s > 1$) с энергией $E_{d,0,s}$. Дырка с потолка v -зоны безызлучательно захватывается на акцептор в зарядовом состоянии (-1) и образуется электрически нейтральный акцептор в возбужденном состоянии ($q > 1$) с энергией $E_{a,0,q}$ (см., например, [30, 31]). Индексы s и q обозначают номера “орбит” электрона в возбужденном состоянии донора и дырки в возбужденном состоянии акцептора соответственно; $s = q = 1$ для основного (невозбужденного) состояния донора и акцептора. Энергия DA-пары в начальном состоянии:

$$E_{in} = E_{d,0,s} + E_{a,0,q}. \quad (8)$$

3) Неравновесный электрон на доноре и неравновесная дырка на акцепторе излучательно рекомбинируют (только если донор и акцептор находятся на расстоянии $d_{im} \approx 1.24[(1+K)N_a]^{-1/3}$ друг от друга в примесной решетке), испуская фотон с энергией $\hbar\omega_{em}$. В результате акта DA-рекомбинации донор становится ионом с энергией $E_{d,+1}$, а акцептор — ионом с энергией $E_{a,-1}$. Энергия кулоновского взаимодействия между двумя образовавшимися ионами:

$$U_{-1,+1} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d_{im}} < 0, \quad (9)$$

так что энергия конечного состояния DA-пары:

$$E_{out} = E_{d,+1} + E_{a,-1} + U_{-1,+1}. \quad (10)$$

4) Среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии иона донора W_d и иона акцептора W_a равны. Вследствие этих флуктуаций происходит уменьшение энергии дырки на потолке v -зоны при ее локализации на ионе акцептора в A^0 -зоне, равное $2W_a$, и уменьшение энергии электрона на дне c -зоны при его локализации на ионе донора в D^0 -зоне, равное $2W_d$. Тогда по правилу сложения дисперсий $4W_a^2 + 4W_d^2$ двух независимых случайных величин [32, 33] уменьшение энергии фотона при бесфононной излучательной DA-рекомбинации составляет $2\sqrt{2}W_a$, где $W_d = W_a$.

5) Разность энергий начального и конечного состояний DA-пары после рекомбинации электрона донора с дыркой акцептора равна энергии $\hbar\omega_{em}$ испущенного DA-парой фотона (без участия фононов):

$$I_g + (E_{in} - E_{out}) - 2\sqrt{2}W_a = \hbar\omega_{em},$$

где $I_g = E_c - E_v$ — ширина запрещенной энергетической зоны (щели) идеального (нелегированного) полупроводника.

В итоге с учетом указанных пяти соотношений и формул (6)—(10) энергия фотона, испускаемого в одном акте бесфононной DA-рекомбинации:

$$\hbar\omega_{em} = I_g - (E_{d,s} + E_{a,q}) - U_{-1,+1} - 2\sqrt{2}W_a, \quad (11)$$

где $E_{d,s} = E_{d,+1} - E_{d,0,s} > 0$ — энергия ионизации электрически нейтрального донора в возбужденном состоянии $s > 1$ (переход электрона с донора на дно c -зоны с нулевой кинетической энергией); $E_d = E_{d,+1} - E_{d,0}$ — энергия ионизации донора из основного (невозбужденного; $s = 1$) состояния; $E_{a,q} = E_{a,-1} - E_{a,0,q} > 0$ — энергия ионизации электрически нейтрального акцептора в возбужденном состоянии $q > 1$ (переход дырки с акцептора на потолок v -зоны с нулевой кинетической энергией); $E_a = E_{a,-1} - E_{a,0}$ — энергия ионизации акцептора из основного (невозбужденного; $q = 1$) состояния; $U_{-1,+1} < 0$ — энергия кулоновского взаимодействия иона акцептора и иона донора на расстоянии d_{im} в примесной решетке. Отметим, что для полупроводников n -типа с водородоподобными донорами в формулах индекс “а” (акцепторы в зарядовых состояниях (0) и (-1)) следует заменить на индекс “d” (доноры в зарядовых состояниях (0) и (+1)), а символы “p” и “v” для p -типа — на символы “n” и “c” для n -типа.

Для кристаллов германия при температуре жидкого гелия [34] ширина запрещенной зоны $I_g = 744$ мэВ, энергии ионизации одиночных атомов галлия (акцепторы) и мышьяка (доноры): $I_a = 11.32$ мэВ и $I_d = 14.17$ мэВ; фактор вырождения основного ($s = 1$) уровня энергии водородоподоб-

ного донора $\beta_d = 2$. В слаболегированном p -Ge энергия ионизации водородоподобного акцептора из возбужденного состояния $q > 1$ равна $I_{a,q} = I_a/q^2$, в слаболегированном n -Ge энергия ионизации водородоподобного донора из возбужденного состояния $s > 1$ равна $I_{d,s} = I_d/s^2$.

Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными. Результаты расчетов по формуле (11) представлены в виде зависимостей положения максимума ДА-фотолюминесценции $\hbar\omega_{em}$ от концентрации акцепторов N_a для кристаллов p -Ge [6, 35] при степени компенсации $K = N_d/N_a = 0.4$ (рис. 2) и от степени компенсации доноров акцепторами $K = N_a/N_d$ для кристаллов n -Ge [36, 37] при концентрации доноров $N_d = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3). Отметим, что при концентрационном фазовом переходе изолятор–металл в кристаллах p -Ge:Ga,As (для степени компенсации $K \approx 0.4$) концентрация основной примеси (Ga) $\approx 1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в кристалле n -Ge:As,Ga (для $K \ll 1$) концентрация основной примеси (As) $\approx 3.61 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (см. [38] и ссылки там).

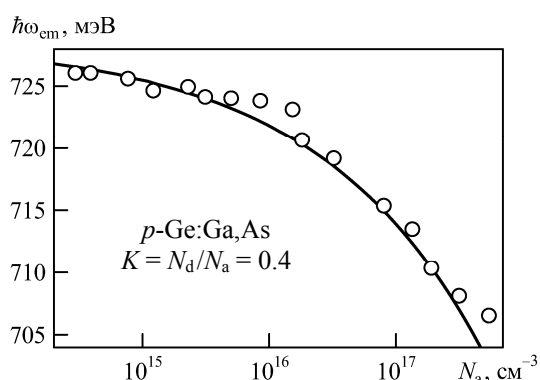


Рис. 2. Зависимость энергии фотона $\hbar\omega_{em}$, испускаемого в актах ДА-рекомбинации, от концентрации N_a атомов Ga в кристаллах германия p -типа, легированных галлием (акцепторы; а) и компенсированных мышьяком (доноры; д); точки — эксперимент [6, 35] при температуре жидкого гелия; линия — расчет по формуле (11) при $E_{a,q} = -E_F^{(v)}$ и $E_{d,2} = I_d/4$ для степени компенсации $K = N_d/N_a = 0.4$

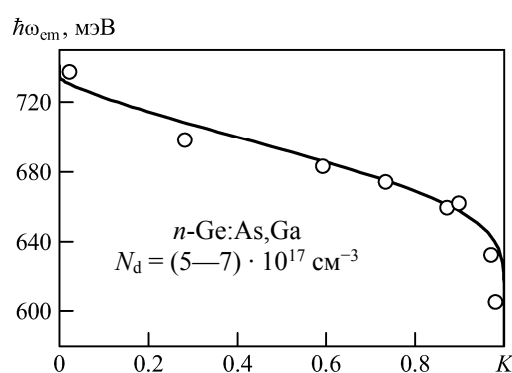


Рис. 3. Зависимость энергии фотона $\hbar\omega_{em}$, испускаемого в актах ДА-рекомбинации, от степени компенсации доноров акцепторами $K = N_a/N_d$ в кристаллах германия n -типа, легированных мышьяком (доноры) и компенсированных галлием (акцепторы); точки — эксперимент [36] при температуре жидкого гелия; линия — расчет по формуле (11) при $E_{d,s} = -E_F^{(c)}$ и $E_{a,2} = I_a/4$ для концентрации доноров $N_d = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

При расчетах учитывалось, что акт излучательной ДА-рекомбинации происходит¹: для кристаллов p -Ge:Ga,As — между электроном с первого возбужденного состояния донора ($s = 2$) с энергией ионизации $I_d/4$ и дыркой акцептора с уровнем энергии $E_{a,q} = -E_F^{(v)} > 0$; для кристаллов n -Ge:As,Ga — между электроном донора с уровнем энергии $E_{d,s} = -E_F^{(c)} > 0$ и дыркой с первого возбужденного состояния акцептора ($q = 2$) с энергией ионизации $I_a/4$. В кристаллах p -Ge:Ga,As акцепторные состояния между потолком v -зоны ($E_v = 0$) и уровнем Ферми $E_F^{(v)} < 0$ вакантны для дырок, поэтому в ДА-рекомбинации участвует дырка на акцепторе с уровнем энергии $E_{a,q}$, совпадающим с уровнем Ферми. В кристаллах n -Ge:As,Ga донорные состояния между дном c -зоны ($E_c = 0$) и уровнем Ферми $E_F^{(c)} < 0$ вакантны для электронов, поэтому в ДА-рекомбинации участвует электрон на доноре с уровнем энергии $E_{d,s}$, совпадающим с уровнем Ферми.

Из рис. 2 и 3 видно, что кривые, рассчитанные по формуле (11), в целом количественно согласуются с экспериментальными данными. Расхождения расчетной кривой с экспериментальными данными при увеличении концентрации основной примеси N_a на рис. 2 (или уменьшении степени ком-

¹ Неравновесное электрически нейтральное возбужденное состояние компенсирующей (неосновной) примеси из-за большего радиуса борновской орбиты электрона на доноре (или дырки на акцепторе) обладает большим по сравнению с основным состоянием коэффициентом прыжковой диффузии в примесной решетке, что увеличивает темп его излучательной рекомбинации с ближайшим неравновесным электрически нейтральным состоянием легирующей примеси с уровнем энергии, совпадающим с уровнем Ферми.

пенсации K на рис. 3) можно объяснить приближением полупроводника к концентрационному фазовому переходу из “изоляционного” состояния в “металлическое”. Это приводит к перекрытию акцепторной зоны с потолком v -зоны (или донорной зоны с дном c -зоны) и переходу от межпримесной рекомбинации неравновесных электронов и дырок к межзонной (краевой).

Отметим, что полуширины бесфононных линий ДА-фотолюминесценции ($\approx \sqrt{2} W_a$) для рассматриваемых на рис. 2 образцов германия ($N_a > 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) намного больше тепловой энергии $k_B T$ для температуры жидкого гелия ($T = 4.2 \text{ К}$), при которой находились образцы во время регистрации спектров их ИК-излучения [6]. Это неоднородное уширение бесфононных линий происходит, по видимому, из-за хаотического электростатического взаимодействия ионов примесей в условиях прыжковой миграции дырок между зарядовыми состояниями (0) и (-1) атомов галлия.

Согласно [35, 36], положение максимума $\hbar\omega_{\text{эм}}$ бесфононной линии ДА-фотолюминесценции в кристаллах p - и n -Ge сдвигается в область более высоких энергий при увеличении интенсивности стационарной межзонной подсветки, поскольку при фотовозбуждении кристаллов в области фундаментального (межзонного) поглощения происходит нейтрализация ионов водородоподобных примесей [39], что приводит к уменьшению среднеквадратичной флуктуации электростатического потенциала (W_a и W_d). Согласно (11), уменьшение $W_a = W_d$ приводит к увеличению $\hbar\omega_{\text{эм}}$.

Заключение. На примере полупроводниковых кристаллов германия p - и n -типа электрической проводимости в рамках предложенной решеточной модели дано количественное описание бесфононной донорно-акцепторной фотолюминесценции. В модели учитываются D^0 -зона водородоподобных доноров и A^0 -зона водородоподобных акцепторов в энергетической щели кристаллической матрицы. Полагалось, что легирующие и компенсирующие атомы примесей формируют в кристаллической матрице нестехиометрическую простую кубическую примесную решетку с периодом $1.24(N_a + N_d)^{-1/3}$, где $N_a + N_d$ — суммарная концентрация акцепторов и доноров. Предполагалась нормальная (гауссова) плотность распределения уровней энергии акцепторов и доноров в запрещенной энергетической зоне полупроводника. Считалось, что среднеквадратичные флуктуации потенциальной энергии иона донора и иона акцептора равны. В полупроводнике p -типа акт бесфононной излучательной донорно-акцепторной рекомбинации происходит между неравновесным электроном с первого возбужденного состояния донора и неравновесной дыркой акцептора с уровнем энергии, совпадающим с уровнем Ферми в акцепторной зоне. В полупроводнике n -типа акт бесфононной излучательной донорно-акцепторной рекомбинации происходит между неравновесной дыркой с первого возбужденного состояния акцептора и неравновесным электроном донора с уровнем энергии, совпадающим с уровнем Ферми в донорной зоне. Получена аналитическая формула, описывающая зависимость положения максимума бесфононной линии донорно-акцепторной фотолюминесценции от концентрации примесей при температуре жидкого гелия и низких уровнях стационарного межзонного фотовозбуждения полупроводника. Численный расчет в рамках предложенной модели количественно согласуется с известными экспериментальными данными по положению максимума бесфононной линии донорно-акцепторной рекомбинации в нейтронно-трансмутационно легированных кристаллах германия p - и n -типа.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ Республики Беларусь “Материаловедение, новые материалы и технологии”.

- [1] **M. Tajima, H. Toyota, A. Ogura.** Jpn. J. Appl. Phys., **61**, N 8 (2022) 080101
- [2] **А. П. Леванюк, В. В. Осипов.** УФН, **133**, № 3 (1981) 427—476 [**A. P. Levanyuk, V. V. Osipov.** Sov. Phys. Usp., **24**, N 3 (1981) 187—215]
- [3] **S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh.** Jpn. J. Appl. Phys., **30**, N 12A (1991) L1998—L2001
- [4] **У. Кайзер, А. Н. Грузинцев, И. И. Ходос, В. Рихтер.** Неорг. матер., **36**, № 6 (2000) 720—724 [**U. Kaiser, A. N. Gruzintsev, I. I. Rhodos, W. Richter.** Inorg. Mater., **36**, N 6 (2000) 595—598]
- [5] **В. Ю. Некрасов, Л. В. Беляков, О. М. Сресели, Н. Н. Зиновьев.** ФТП, **33**, № 12 (1999) 1428—1435 [**V. Yu. Nekrasov, L. V. Belyakov, O. M. Sreseli, N. N. Zinov'ev.** Semiconductors, **33**, N 12 (1999) 1284—1290]
- [6] **В. П. Добрего, И. С. Шлимак.** ФТП, **1**, № 10 (1967) 1478—1485 [**V. P. Dobrego, I. S. Shlimak.** Sov. Phys. Semicond., **1**, N 10 (1968) 1231—1236]
- [7] **F. Williams.** Phys. Status Solidi, **25**, N 2 (1968) 493—512
- [8] **Л. Е. Стыс, М. Г. Фойгель.** ФТП, **19**, № 2 (1985) 217—229 [**L. E. Stys, M. G. Foigel'.** Sov. Phys. Semicond., **19**, N 2 (1985) 135—142]

- [9] **J. J. Hopfield, D. G. Thomas, M. Gershenzon.** *Phys. Rev.*, **10**, N 5 (1963) 162—164
- [10] **Е. Ф. Гросс, Д. С. Недзвецкий.** Докл. АН СССР, **152**, № 2 (1963) 309—312 [**E. F. Gross, D. S. Nedzvezkii.** *Sov. Phys. Dokl.*, **8**, N 9 (1964) 896—900]
- [11] **Н. А. Поклонский, С. А. Вырко.** Журн. прикл. спектр., **69**, № 3 (2002) 375—382 [**N. A. Poklonskii, S. A. Vyrko.** *J. Appl. Spectr.*, **69**, N 3, (2002) 434—443]
- [12] **A. G. Zabrodskii, M. V. Alekseenko.** Proc. 23rd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Berlin, Germany, 21—26 July 1996, V. 4, Singapore, World Scientific (1996) 2681—2684
- [13] **K. M. Itoh, E. E. Haller, J. W. Beeman, W. L. Hansen, J. Emes, L. A. Reichertz, E. Kreysa, T. Shutt, A. Cummings, W. Stockwell, B. Sadoulet, J. Muto, J. W. Farmer, V. I. Ozhogin.** *Phys. Rev. Lett.*, **77**, N 19 (1996) 4058—4061
- [14] **И. С. Шлимак.** ФТТ, **41**, № 5 (1999) 794—798 [**I. S. Shlimak.** *Phys. Solid State*, **41**, N 5 (1999) 716—719]
- [15] **Н. А. Поклонский, С. А. Вырко, И. И. Анিকেев, А. Г. Забродский.** ФТП, **56**, № 11 (2022) 1046—1054 [**N. A. Poklonski, S. A. Vyrko, I. I. Anikeev, A. G. Zabrodskii.** *Semiconductors*, **56**, N 11 (2022) 823—830]
- [16] **N. A. Poklonski, S. A. Vyrko, O. N. Poklonskaya, A. G. Zabrodskii.** *J. Appl. Phys.*, **110**, N 12 (2011) 123702
- [17] **Н. А. Поклонский, С. А. Вырко, О. Н. Поклонская, А. Г. Забродский.** ФТП, **50**, № 6 (2016) 738—750 [**N. A. Poklonski, S. A. Vyrko, O. N. Poklonskaya, A. G. Zabrodskii.** *Semiconductors*, **50**, N 6 (2016) 722—734]
- [18] **T. G. Castner, N. K. Lee, H. S. Tan, L. Moberly, O. Symko.** *J. Low Temp. Phys.*, **38**, N 3-4 (1980) 447—473
- [19] **N. A. Poklonski, S. A. Vyrko, A. I. Kovalev, A. N. Dzeraviah.** *J. Phys. Commun.*, **2**, N 1 (2018) 015013
- [20] **K. Seeger.** *Semiconductor Physics. An Introduction*, Berlin, Springer (2004)
- [21] **Н. А. Поклонский, С. А. Вырко, А. Г. Забродский, С. В. Егоров.** ФТТ, **45**, № 11 (2003) 1954—1960 [**N. A. Poklonskii, S. A. Vyrko, A. G. Zabrodskii, S. V. Egorov.** *Phys. Solid State*, **45**, N 11 (2003) 2053—2059]
- [22] **Н. А. Поклонский, С. Ю. Лопатин.** ФТТ, **43**, № 12 (2001) 2126—2134 [**N. A. Poklonski, S. Yu. Lopatin.** *Phys. Solid State*, **43**, N 12 (2001) 2219—2228]
- [23] **C. Hamaguchi.** *Basic Semiconductor Physics*, Cham, Springer (2023)
- [24] **В. П. Грибковский, В. К. Кононенко.** Журн. прикл. спектр., **12**, № 1 (1970) 45—55 [**V. P. Gribkovskii, V. K. Kononenko.** *J. Appl. Spectr.*, **12**, N 1 (1970) 39—48]
- [25] **E. O. Kane.** *Solid-State Electron.* **28**, N 1-2 (1985) 3—10
- [26] **N. A. Poklonski, S. A. Vyrko, A. G. Zabrodskii.** *Solid State Commun.*, **149**, N 31-32 (2009) 1248—1253
- [27] **N. L. Lavrik, V. P. Voloshin.** *J. Chem. Phys.*, **114**, N 21 (2001) 9489—9491
- [28] **N. A. Poklonski, S. A. Vyrko, A. G. Zabrodskii.** *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, N 8 (2010) 085006
- [29] **J. S. Blakemore.** *Semiconductor Statistics*, New York, Dover (2002)
- [30] **J. Shah, R. C. C. Leite, J. P. Gordon.** *Phys. Rev.*, **176**, N 3 (1968) 938—942
- [31] **Я. Е. Покровский, О. И. Смирнова, Н. А. Хвальковский.** ЖЭТФ, **112**, № 1(7) (1997) 221—236 [**Ya. E. Pokrovskii, O. I. Smirnova, A. Khvalkovskii.** *J. Exp. Theor. Phys.* **85**, N 1 (1997) 121—129]
- [32] **A. M. Mathai, H. J. Haubold.** *Probability and Statistics: A Course for Physicists and Engineers*, Berlin, De Gruyter (2018)
- [33] **P. Whittle.** *Probability via Expectation*, New York, Springer (2000)
- [34] **O. Madelung.** *Semiconductors: Data Handbook*, Berlin, Springer (2004)
- [35] **V. P. Dobrego, I. S. Shlimak.** *Phys. Status Solidi*, **33**, N 2 (1969) 805—809
- [36] **R. Rentzsch, I. S. Shlimak.** *Phys. Status Solidi A*, **43**, N 1 (1977) 231—238
- [37] **I. Shlimak.** *Is Hopping a Science? Selected Topics of Hopping Conductivity*, Singapore, World Scientific (2015)
- [38] **Н. А. Поклонский, С. А. Вырко, А. Г. Забродский.** ФТТ, **46**, № 6 (2004) 1071—1075 [**N. A. Poklonski, S. A. Vyrko, A. G. Zabrodskii.** *Phys. Solid State*, **46**, N 6 (2004) 1101—1106]
- [39] **Л. В. Берман, А. И. Селиверстов.** ФТП, **23**, № 11 (1989) 1959—1965 [**L. V. Berman, A. I. Seliverstov.** *Sov. Phys. Semicond.*, **23**, N 11 (1989) 1213—1216]