Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 9, с. 555 – 560 © 2017 г. 10 ноября

Времена низкотемпературной внутрицентровой релаксации мелких доноров в Ge

Р. Х. Жукавин[a1)], *К. А. Ковалевский*[a], *С. М. Сергеев*[a], *Ю. Ю. Чопорова*[b,c], *В. В. Герасимов*[b,c], *В. В. Цыпленков*[a], *Б. А. Князев*[b,c], *Н. В. Абросимов*[d], *С. Г. Павлов*[f], *В. Н. Шастин*[a], *Г. Шнайдер*[g2)], *Н. Дессманн*[e 2), 3)], *О. А. Шевченко*[b], *Н. А. Винокуров*[b], *Г. Н. Кулипанов*[b], *Г.-В. Хьюберс*[e,f2)]

[a] *Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия*

[b] *Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 6 30090 Новосибирск, Россия*

[c] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[d] *Leibniz Institute of Crystal Growth, 12489 Berlin, Germany*

[e] *Humboldt-Universität zu Berlin, 12489 Berlin, Germany*

[f] *DLR Institute of Optical Sensor Systems, 12489 Berlin, Germany*

[g] *Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01314 Dresden, Germany*

Поступила в редакцию 3 октября 2017 г.

В условиях криогенных температур измерено время релаксации локализованных состояний доноров сурьмы в недеформированном и одноосно сжатом вдоль кристаллографического направления [111] германии. Измерения проводились по одноцветной схеме метода "накачка-зондирование" с использованием излучения новосибирского лазера на свободных электронах (NovoFEL). Для недеформированного кристалла время релаксации зависело от температуры и энергии кванта возбуждения. Измерения в деформированном кристалле выполнялись при давлении $S > 300$ бар, при котором волновая функция основного состояния образована только одной долиной зоны проводимости германия. Показано, что приложение одноосной деформации приводит к увеличению времени релаксации, что связывается с понижением числа каналов релаксации.

DOI: 10.7868/S0370274X17210044

Введение. Несмотря на долгую историю как теоретических, так и экспериментальных исследований мелких примесей в германии [1], в последнее время вновь возник интерес к их свойствам, в частности, к исследованию релаксации возбужденных состояний, что связано с появлением новых задач, а также новых экспериментальных возможностей – прямого измерения ультрабыстрой и в то же время спектрально разрешенной динамики неравновесных носителей заряда [2].

Первые экспериментальные результаты по временам релаксации доноров и акцепторов в недеформированном германии были проведены еще в 70-е годы с использованием комнатного теплового излучения в качестве возбуждающего источника, в то время как зондирующим было излучение лампы обратной волны [3]. Несколько позднее, применив оптический затвор для укорочения микросекундного импульса излучения лазера на свободных электронах (ЛСЭ), было получено, что время фотоотклика p-Ge с концентрацией $N_{\mathrm{a}} = 10^{15}\,\text{см}^{-3}$ и компенсацией $\sim 50\,\%$ составляет величину 1.7 нс [4]. Появление в качестве пользовательских станций установок "накачка-зондирование" при ЛСЭ, имеющих длительности импульса в диапазоне 10–100 пс, позволило значительно расширить экспериментальные возможности. В частности, исследовано время захвата в p-Ge при различных уровнях легирования и компенсации, что позволило на основе полученных данных определить параметры, необходимые для укорочения времени отклика германиевого детектора и достичь рекордно коротких откликов фотопроводимости (~ 150 пс) [2]. Методом "начачка-зондирование" p-Ge были получены времена релаксации самых нижних возбужденных состояний (150–250 пс) [5]. С использованием такой методики было показано, что время захвата

---

1) e-mail: zhur@ipmras.ru

2) H. Schneider, N. Deßmann, H.-W. Hübers

3) Настоящее место работы: NEST, Istituto Nanoscienze-CNR, 56127 Pisa, Italy

при температуре жидкого гелия в умеренно легированном некомпенсированном образце кристаллического германия, легированного донорами сурьмы (Ge:Sb), составляет 1.7 нс для концентрации порядка $N_{\rm d} \sim 10^{15}$ см$^{-3}$ [6].

Данная работа имела целью экспериментальное исследование времени релаксации возбужденных состояний доноров сурьмы в германии при криогенных температурах методом "накачка-зондирование" при отсутствии и наличии одноосной деформации кристалла.

Эксперимент. Слиток монокристаллического германия был выращен методом Чохральского с концентрацией сурьмы порядка 10^{15} см$^{-3}$ и малой компенсацией (10^{12} см$^{-3}$). Образец №1 для измерений при деформации имел размеры 1.5 мм × 5 мм × 7 мм, причем нормаль к грани 1.5 мм × 5 мм совпадала с направлением [111] кристалла. Образец №2 для исследования без деформации отличался меньшей толщиной – 0.5 мм. Грани образцов были полированы. Торцы 5 мм × 7 мм, пересекаемые лучами, не были параллельны: угол между плоскостями составлял $\sim 1°$. Оптическая схема эксперимента представлена на рис. 1.

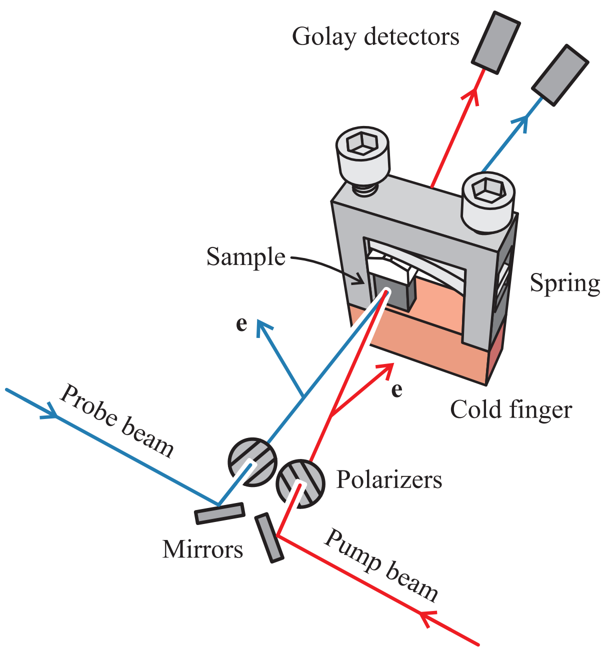

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема эксперимента

Давление к образцу прикладывалось с помощью специального модуля, изготовленного по аналогии с описанным в работе [7]. Образцы помещали в проточный гелиевый криостат *Janis* ST-100 с окнами TPX. Экспериментальная установка "накачка-зондирование" [8] при Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения в качестве источника использует ЛСЭ NovoFEL [9, 10].

В данном эксперименте была задействована первая очередь ЛСЭ с возможностью перестройки в диапазоне 90–220 мкм. Входное излучение делилось с помощью поляризатора на пучки накачки (pump) и зондирования (probe). Далее зондирующий луч попадал в автоматизированную линию задержки. Задержка времени прихода τ зондирующего импульса на образец относительно импульса накачки менялась в интервале от 0 до 4 нс с шагом ~ 10 пкс. Пучки фокусировали таким образом, что диаметр пятна на поверхности образца составлял порядка 1 мм для зондирующего излучения и 2 мм для излучения накачки. Угол между пучками $\alpha = 15°$. Излучение каждого пучка после прохождения образца попадало на приемники Голея.

Мощности обоих лучей можно было менять независимо с сохранением поляризации при помощи системы из двух поляризаторов в каждом канале. Мощность импульса накачки варьировалась в диапазоне 100–300 Вт, зондирующего – в диапазоне 1–30 Вт. Длительность импульса составляла ~ 100 пс, что позволило достигать точности измерения ~ 150 пс. Чтобы излучение накачки не влияло на сигнал приемника в канале зондирования, поляризаторы в пучках ставили под углом 90°, а в канале зондирования перед приемником стоял дополнительный поляризатор, ориентированный таким образом, чтобы прохождение излучения накачки было минимальным. Излучение накачки модулировалось с помощью оптического прерывателя на частоте 15 Гц и сигнал с приемника зондирующего импульса подавался на синхронный усилитель.

Характерное время спадания сигнала в простой двухуровневой модели интерпретируется как время жизни верхнего уровня. В случае если в системе присутствует несколько уровней, и квант возбуждения соответствует переходам выше первого возбужденного состояния, характерное время спада сигнала определяется временем возвращения донора в основное состояние.

Результаты и обсуждение. Основное внимание было уделено исследованию линии поглощения на переходе в состояние $2p_{\pm}$ как самой сильной в спектре поглощения донора сурьмы в германии [11]. Тестирование экспериментальной установки происходило на длине волны 104 мкм, что соответствует ионизации донора сурьмы. Ранее такие эксперименты на недеформированном кристалле германия были проведены с применением аналогичной установки в исследовательском центре Дрезден-Россендорф [6].

Сигнал модуляции зондирующего луча, полученный в настоящей работе, хорошо аппроксимируется экспоненциальным законом с характерным временем спадания $t = 1.9$ нс, что достаточно хорошо совпадает с результатом [6]. Рис. 2 демонстрирует сигнал

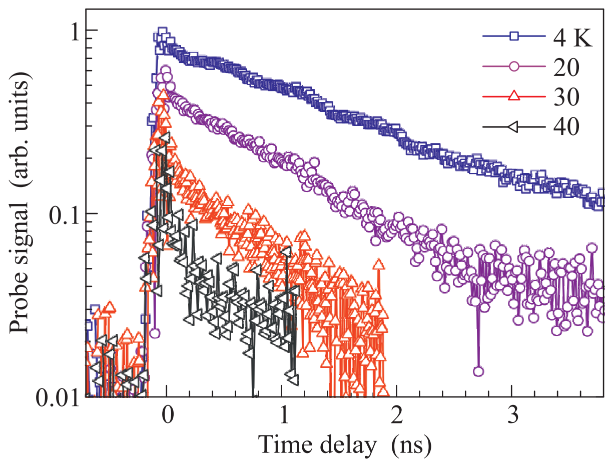

Рис. 2. (Цветной онлайн) Сигнал модуляции прохождения зондирующего импульса в Ge:Sb при различных температурах. Мощность импульса накачки $P_{\text{pump}} = 110$ Вт, пробного импульса $P_{\text{probe}} = 14$ Вт. Длина волны $\lambda = 150$ мкм

модуляции для случая возбуждения состояния $2p_{\pm}$ в недеформированном образце Ge:Sb при различных температурах решетки: 4, 20, 30, 40 K.

Рис. 3 показывает сравнение сигналов, измеренных на длинах волн 150, 139 и 104 мкм образца № 2 без деформации. Время релаксации составляет $t = 1.9$ нс для $\lambda = 104$ мкм (ионизация донора), 1.0 нс для 139 мкм (состояние $3p_{\pm}$) и 2.0 нс для 150 мкм ($2p_{\pm}$). Сравнение времен явно указывает на отклонение от модели каскадной релаксации, когда электрон последовательно проходит через соседние возбужденные уровни энергии, что должно быть при условии $q \cdot a \gg 1$ (q – модуль вектора фонона, a – боровский радиус примесного состояния) [12]. Возможным объяснением данного факта может быть влияние междолинных TA-фононов с характерной энергией ~ 10 мэВ, близкой к энергии возбуждения уровня $3p_{\pm}$ (8.9 мэВ).

Рис. 4 демонстрирует сравнение откликов для состояния $2p_{\pm}$ в образце, сдавленном вдоль направления [111] и без деформации при температуре 4 K. Сравнение двух случаев, представленных на рис. 4, показывает как качественное, так и количественное различие в сигнале "накачка-зондирование": приложение давления приводит к появлению быстрого пика (~ 100 пкс) вблизи нулевой разности хода лучей

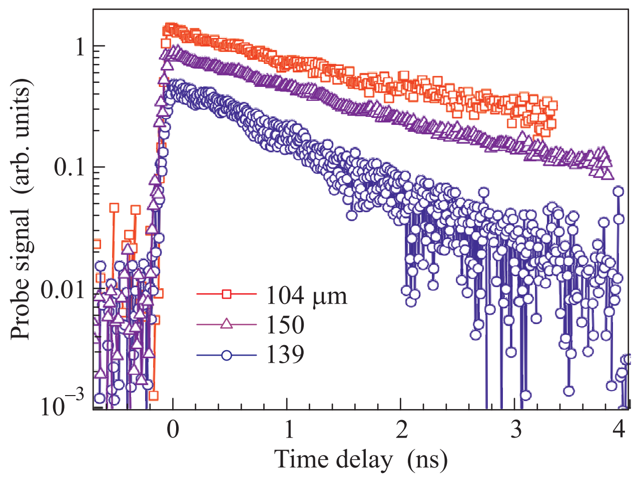

Рис. 3. (Цветной онлайн) Сигнал модуляции прохождения зондирующего импульса при различных длинах волн λ импульса накачки. Мощности возбуждающего и зондирующего импульсов: $P_{\text{pump}} = 190$ Вт, $P_{\text{probe}} = 19$ Вт при $\lambda = 104$ мкм; $P_{\text{pump}} = 160$ Вт, $P_{\text{probe}} = 2$ Вт при $\lambda = 139$ мкм; $P_{\text{pump}} = 270$ Вт, $P_{\text{probe}} = 27$ Вт при $\lambda = 150$ мкм. Температура $T = 4$ K

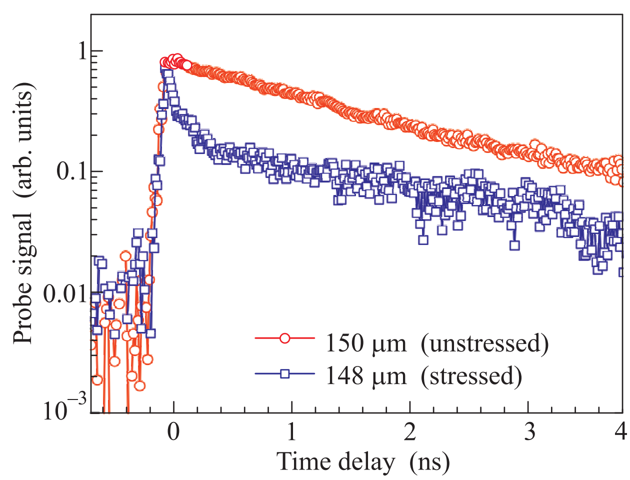

Рис. 4. (Цветной онлайн) Сигнал модуляции прохождения зондирующего импульса в случае недеформированного кристалла Ge:Sb и в случае одноосного сжатия вдоль кристаллографического направления [111]. Мощности возбуждающего и зондирующего импульсов: $P_{\text{pump}} = 270$ Вт, $P_{\text{probe}} = 27$ Вт при $\lambda = 150$ мкм; $P_{\text{pump}} = 180$ Вт, $P_{\text{probe}} = 18$ Вт при $\lambda = 148$ мкм. Температура $T = 4$ K

и общему удлинению времени релаксации до 3.2 нс. На рис. 5 изображено положение уровней донора в отсутствии одноосного давления $S = 0$ и при таком значении одноосного давления вдоль [111] $S > S_0$, когда междолинное расщепление превышает величину "химического" сдвига (порядка 0.4 мэВ для сурьмы)

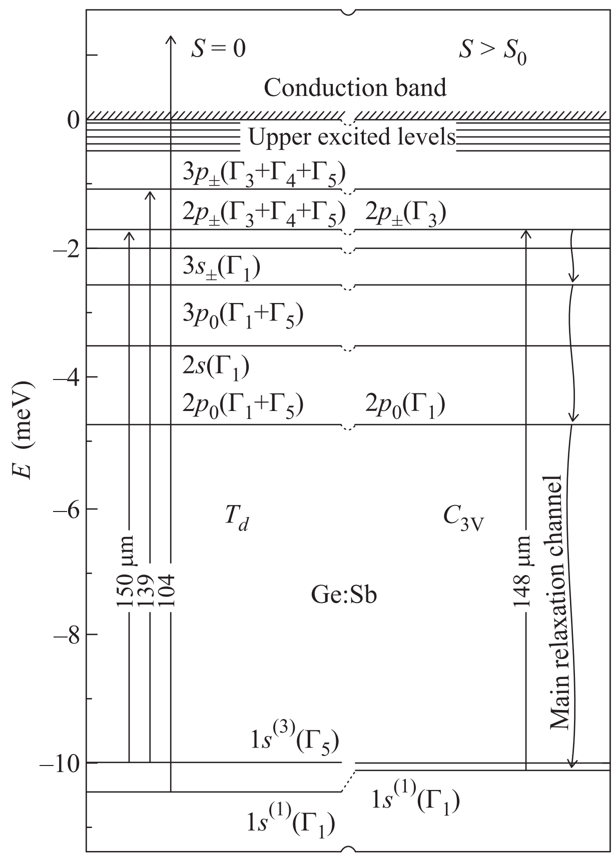

Рис. 5. Схема уровней энергии донора Sb в деформированном (справа) и недеформированном (слева) кристалле Ge. Давление вдоль кристаллографического направления [111]. Стрелки, направленные вверх, показывают линии возбуждения; волнистые стрелки, направленные вниз, показывают наиболее вероятный канал релаксации состояния $2p_\pm$

и основное состояние примеси уже можно рассматривать как образованное лишь одной долиной зоны проводимости германия [13]. Основное состояние донора синглетно и для случая $S = 0$ отделено от первого возбужденного уровня (триплета) на малую величину "химического" сдвига. По этой причине уже при давлениях $S > 300$ бар вкладом верхних долин в волновую функцию основного состояния можно пренебречь, и это приводит к тому, что оптические переходы из основного уровня идут в рамках одной долины.

Если в случае $S = 0$ кристалл обладает кубической симметрией, и выбор двух перпендикулярных друг другу поляризаций накачки и зондирования произволен, то в условиях одноосной деформации $S > S_0$ переходы между состояниями $1s \to 2p_\pm$ разрешены правилами отбора лишь тогда, когда имеется проекция электрического поля волны, перпендикулярная направлению деформации [111]. Поэтому при $S > S_0$ мы использовали поляризации накачки и зондирования, расположенные под углом 45° к оси [111], как показано на рис. 6. Данное обстоя-

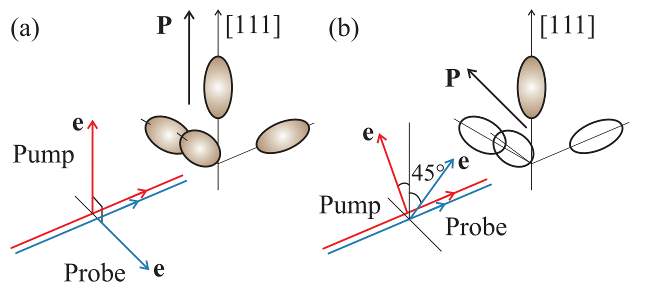

Рис. 6. (Цветной онлайн) Относительные ориентации долин зоны проводимости Ge и поляризаций электрического поля волны возбуждающего и зондирующего импульсов: (a) $S = 0$ и (b) при деформации $S > S_0$

тельство в эксперименте может приводить к отличию формы откликов для случаев $S = 0$ и $S > S_0$ при задержках порядка длительности импульса $\tau \sim \Delta t$.

Действительно, наведенная поляризация **P** в первом случае параллельна поляризации накачивающего излучения и не взаимодействует с зондовым сигналом, а измеренное изменение поглощения пропорционально населенности нижнего состояния $\Delta\alpha \sim \sim N_{1s}$. В случае же одноосной деформации кристалла наведенная излучением накачки поляризация среды определяется ориентацией долины, вдоль которой осуществляется сжатие [111], и в общем случае может не совпадать с поляризацией поля волны накачки. При возбуждении состояния $2p_\pm$ при $S > S_0$ вектор **P** лежит поперек направления [111] и взаимодействует с зондовым сигналом. При этом изменение поглощения в среде пропорционально разности населенностей $\Delta\alpha \sim N_{1s} - N_{2p\pm}$, что можно избежать в случае кубической симметрии (недеформированном кристалле).

Как известно, в двухуровневой системе электрон в поле световой волны претерпевает осцилляции с обобщенной частотой Раби $\Omega = (\mu^2 \cdot E^2/\hbar + \delta^2)^{1/2}$ (μ – матричный элемент перехода под действием поля волны, E – напряженность электрического поля, $\hbar$ – постоянная Планка, δ – отстройка частоты волны от частоты перехода), причем, как показывают оценки, в представленном эксперименте $\Omega\Delta t \sim 1$ (Δt – длительность импульса возбуждения).

Используя параметры, соответствующие эксперименту, на рис. 7 продемонстрирован расчет Раби-осцилляций в ансамбле примесных атомов при импульсной накачке, из которого следует, что населен-

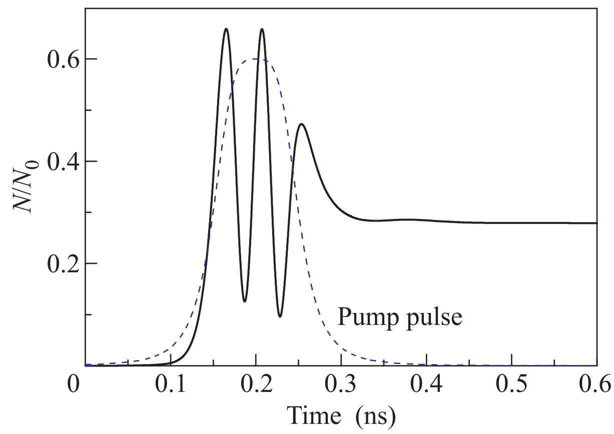

Рис. 7. (Цветной онлайн) Усредненная по ансамблю атомов населенность состояния $2p_{\pm}$, индуцированная импульсом накачки, при следующих значениях параметров: неоднородное уширение – 0.1 ($2\pi \times 10^{12}\,\text{с}^{-1}$), отстройка $\delta = 0$ и интенсивность излучения накачки – 3 кВт/см^2

ность верхнего уровня атомов претерпевает осцилляции за время импульса накачки Δt и сохраняет некое значение населенности после его окончания, меньшее максимального.

Таким образом, короткий пик на рис. 4 можно связать с наличием осцилляций Раби в атоме донора, которые в данном эксперименте не могут быть явно измерены из-за ограничения на временно́е разрешение, накладываемое длительностью импульса ЛСЭ. Вторая, более длинная, часть сигнала связана с релаксацией состояния донора с излучением акустических фононов при возвращении на основной уровень.

Причины увеличения времени релаксации при одноосной деформации кристалла германия могут быть связаны как с уменьшением степени вырождения нижележащих уровней (ввиду исчезновения компонент в волновых функциях примесных состояний, связанных с верхними долинами зоны проводимости германия), так и с "отключением" взаимодействия с вышеупомянутыми междолинными акустическими фононами.

Согласно проведенным теоретическим оценкам основной канал релаксации состояния $2p_{\pm}$ в недеформированном кристалле проходит через следующие состояния: $2p_{\pm} \to 3p_0 \to 2p_0 \to 1s^{(3)}(\Gamma_5)$, в деформированном – $2p_{\pm} \to 3p_0 \to 2p_0 \to 1s^{(1)}(\Gamma_1)$ (см. рис. 5). Основное отличие во временах релаксации состояния $2p_{\pm}$ по данным каналам связано с разницей в темпах релаксации промежуточного состояния $2p_0$. Переход $2p_0 \to 1s^{(3)}(\Gamma_5)$ в недеформированном кристалле имеет больший темп по сравнению с переходом $2p_0 \to 1s^{(1)}(\Gamma_1)$ в случае одноосного сжатия кристалла в направлении [111] из-за большей кратности вырождения состояния $1s^{(3)}(\Gamma_5)$.

Следует отметить, что измерение времени релаксации мелких доноров методом неравновесной субмиллиметровой спектроскопии в недеформированном кристалле [3] дает хорошее согласие с результатами, полученными в настоящей работе для уровня $2p_{\pm}$. Стоит отдельно упомянуть, что диапазон времен релаксации, полученных в данном эксперименте, лежит в наносекундном интервале, в то время как времена релаксации возбужденных уровней в акцепторах (галлий), измеренные по той же методике [6], оказываются на порядок меньше. В качестве теста, используя излучение Новосибирского ЛСЭ, было измерено время релаксации одного из переходов, ранее полученного в работе [5], что подтвердило заметно меньшее значение времени релаксации (200–250 пс).

Заключение. Измерены времена релаксации возбужденных состояний мелких доноров Sb в германии при криогенных температурах. Время релаксации электронов при возбуждении уровня $2p_{\pm}$ составляет порядка 1.8 нс при температуре 4 K и снижается при повышении температуры до 0.8 нс при $T = 30$ K. Время релаксации электрона при возбуждении уровня $3p_{\pm}$ составляет порядка 0.9 нс. Укорочение времени релаксации по сравнению с уровнем $2p_{\pm}$ может быть связано с приближением к полосе междолинных фононов. Время релаксации электрона с уровня $2p_{\pm}$ при одноосном давлении вдоль кристаллографического направления [111] составляет порядка 3.2 нс, что мы связываем с изменением времени релаксации электрона с уровня $2p_0$ на основной уровень $1s(A_1)$.

Работа проведена в рамках Российско-Германского проекта (InTerFEL project, BMBF # 05K2014) по соглашению с Минобрнауки (шифр RFMEFI61614X0008). Авторы благодарят за участие в работе операторов лазера на свободных электронах NovoFEL.

1. A. K. Ramdas and S. Rodriguez, Rep. Prog. Phys. **44**, 1297 (1981).
2. N. Deßmann, S. G. Pavlov, A. Pohl, N. V. Abrosimov, S. Winnerl, M. Mittendorff, R. Kh. Zhukavin, V. V. Tsyplenkov, D. V. Shengurov, V. N. Shastin, and H.-W. Hübers, Appl. Phys. Lett. **106**, 171109 (2015).
3. Б. М. Гершензон, Г. Н. Гольцман, Н. Г. Птицина, Письма в ЖЭТФ **25**, 574 (1977).
4. F. A. Hegmann, J. B. Williams, B. Cole, M. S. Sherwin, J. W. Beeman, and E. E. Haller, Appl. Phys. Lett. **76**, 262 (2000).

5. N. Deßmann, S. G. Pavlov, V. V. Tsyplenkov, E. E. Orlova, A. Pohl, V. N. Shastin, R. Kh. Zhukavin, S. Winnerl, M. Mittendorff, J. M. Klopf, N. V. Abrosimov, H. Schneider, and H.-W. Hübers, Phys. Stat. Sol. B **254**, 1600803 (2017).
6. N. Deßmann, S. G. Pavlov, V. N. Shastin, R. Kh. Zhukavin, V. V. Tsyplenkov, S. Winnerl, M. Mittendorff, N. V. Abrosimov, H. Riemann, and H.-W. Hübers, Phys. Rev. B **89**, 035205 (2014).
7. J.-Q. Wang, P. L. Richards, J. W. Beeman, and E. E. Häller, Appl. Opt. **26**, 4767 (1987).
8. Y. Y. Choporova, V. V. Gerasimov, B. A. Knyazev, S. M. Sergeev, O. A. Shevchenko, R. K. Zhukavin, and G. N. Kulipanov, Phys. Proc. **84**, 152 (2016).
9. G. N. Kulipanov, E. G. Bagryanskaya, E. N. Chesnokov, Yu. Yu. Choporova, V. V. Gerasimov, Ya. V. Getmanov, S. L. Kiselev, B. A. Knyazev, V. V. Kubarev, S. E. Peltek, V. M. Popik, T. V. Salikova, M. A. Scheglov, S. S. Seredniakov, O. A. Shevchenko, A. N. Skrinsky, S. L. Veber, and N. A. Vinokurov, IEEE Trans. on THz Sci. and Technol. **5**, 798 (2015).
10. B. A. Knyazev, E. G. Bagryanskaya, E. N. Chesnokov, Yu. Yu. Choporova, V. V. Gerasimov, Y. V. Getmanov, B. G. Goldenberg, G. N. Kulipanov, A. S. Kozlov, V. V. Kubarev, A. K. Nikitin, V. S. Pavelyev, S. E. Peltek, V. M. Popik, T. V. Salikova, M. A. Scheglov, S. S. Serednyakov, O. A. Shevchenko, A. N. Skrinsky, S. L. Veber, and N. A. Vinokurov, Phys. Proc. **84**, 27 (2016).
11. R. J. Baker and P. Fisher, Solid St. Commun. **99**, 679 (1996).
12. G. Ascarelli and S. Rodriguez, Phys. Rev. **124**, 1321 (1961).
13. Г. Л. Бир, Г. Е. Пикус, *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*, Наука, М. (1972), гл. VII, с. 513.