

# 硅中新施主的光测顺磁共振研究

葛 惟 锷

(中国科学院半导体研究所)

**摘要**——对硅中新施主特征发光谱 K 线( $h\nu=0.902\text{eV}$ )的顺磁共振研究表明,它的发光中心是分子型等电子中心,发光跃迁是两个 $S=\frac{1}{2}$ 的电子和空穴构成的束缚激子的辐射复合,观察到 $g_n=1.997\pm 0.001$ ,且为各向同性,这说明等电子中心具有空穴吸引性的局域势。本文的结果进一步支持了作者关于 K 线发光机制的建议。

## 一、引 言

对含氧、碳的直拉硅单晶进行热处理,会产生各种施主型缺陷。450°C 热处理产生所谓“热施主”,而 600°C 退火则产生“新施主”<sup>[1]</sup>,与新施主(ND)相关的有一条尖锐的 K 线<sup>[2]</sup>。本文作者在文献[2]中报道了采用光致发光(PL)技术对 K 线及其伴线的荧光特性的细致研究,并根据 K 线的高强度、尖锐谱形、及发光强度对激发和温度的依赖关系,建议 K 线是分子型或称络合物型的等电子陷阱束缚激子的复合发光,其复杂的伴线则属于多重束缚激子结构。本文继续报道对 K 线的磁光研究,其结果符合上述建议,并对发光中心的结构提出进一步看法。

磁光研究是指塞曼效应观测和光学探测顺磁共振(ODMR)研究。前者已在文献[2]中做了报道,结果没有观测到 K 线的塞曼分裂,但在法拉弟位形,即磁场与发光观测方向平行的条件下, K 线的发光强度随磁场加强而线性下降。这表明发光中心的基态和激发态都是单重态,其发光复合是 $\pi$ 偏振的,即发光方向垂直于外加磁场方向,从而可以解释无塞曼分裂(谱线无展宽)及沿磁场方向发光强度随磁场加强而减弱的事实。从本文第四节的讨论可以看出,这种分析同 ODMR 结果是一致的。

## 二、实 验

电子顺磁共振(EPR)是置于磁场中由未成对电子组成的缺陷系统对微波辐射的共振吸收。共振吸收发生在微波能量与磁场造成的基态塞曼分裂恰好相等的情况下。而 ODMR

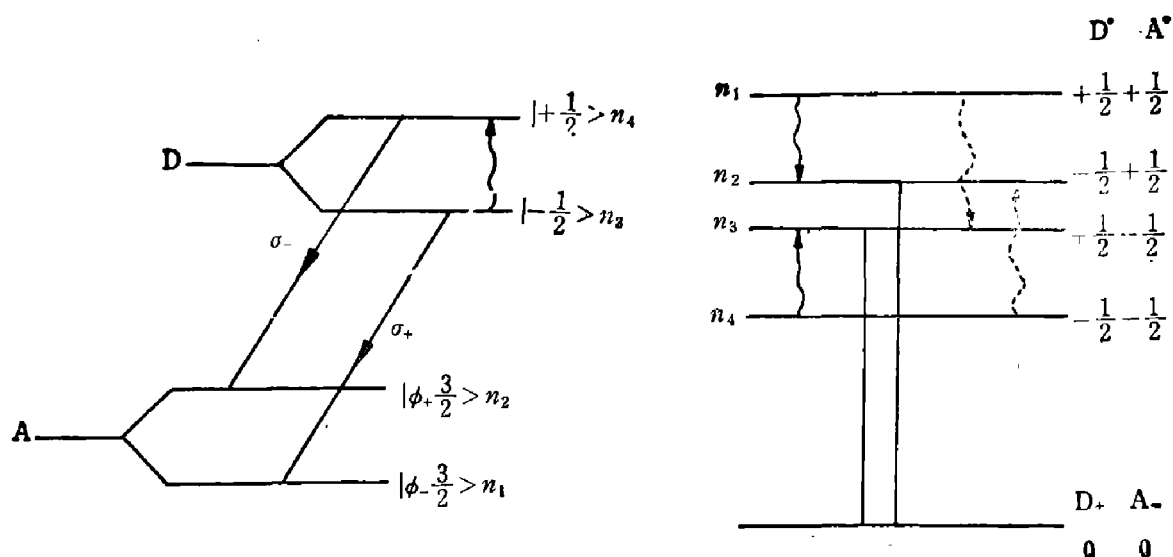


图1 ODMR原理图

Fig. 1 Schematic illustration of the principle of ODMR.

技术是观测磁场分裂的发光中心塞曼子能级，由于对微波共振吸收而发生布居变化、从而使发光强度或偏振度发生改变<sup>[3,4]</sup>。ODMR的简单原理可用图1加以说明。图1(a)表明CdS中的施主-受主对(DAP)复合，其中施主态 $S=1/2$ 来自近各向同性的导带，而受主态 $J=3/2$ (自旋 $s$ 与 $p$ 轨道耦合)来自价带顶。使磁场 $B$ 平行于晶体 $c$ 轴，则允许跃迁为沿磁场方向的圆偏振光辐射。假定施主的塞曼子能级服从准热平衡分布，即 $n_3 > n_4$ ，则 $n_3$ 和 $n_4$ 之间对微波的共振吸收将增加 $\sigma_-$ 的强度、减小 $\sigma_+$ 的强度，即改变偏振度而不改变发光的总强度。图1(b)表现具有弱交换耦合且不服从准热平衡分布的DAP情形。对浅施主的电子和深受主的空穴，都有 $S=1/2$ (即深受主的短程势束缚造成空穴的自旋与轨道角动量退耦合)。这样，磁场中的能级即如图1(b)所示，而允许的辐射复合是从单重激发态至单重基态间的跃迁。跃迁结果是抽空 $n_2$ 和 $n_3$ 两个能级，但对微波的共振吸收使三重激发态 $n_1$ 和 $n_4$ 向 $n_2$ 和 $n_3$ 跃迁，即增加发光的总强度。

本文采用超导磁体ODMR谱仪实验装置、样品、微波腔体及磁体都浸在2K的超流液氮中。用 $Ar^+$ 激光器(514.5 nm)作激发源，腔体安排为法拉第位形。Ku波段(16 GHz)微波系统由一只速调管、一只PIN二极管开关和一个Varian VTM6169A<sub>1</sub>行波管放大器组成，可提供2W微波功率。将微波斩波至射频，以该射频信号作为锁相放大器的参考。采用North Coast公司制作的Ge探测器接受K线，探测器的输出由Brookdeal 450低噪声放大器放大，经滤波后再由Brookdeal 411相敏检波器锁相放大，最后输入信号平均器以提高信噪比，提取弱信号。荧光分光采用Spex 1402双单色仪。

### 三、结 果

K线的ODMR观测结果如图2所示。在自由电子回旋共振的背景上有一明显的荧光共振加强峰，位于 $5.76 \times 10^{-1}$  T附近，半高宽为 $3.2 \times 10^{-3}$  T，朗德因子 $g=1.997 \pm 0.001$ ，具有各向同性，无偏振效应。其它测量条件的变化(如改变微波调制频率、微波功率等)对测量结果无影响。

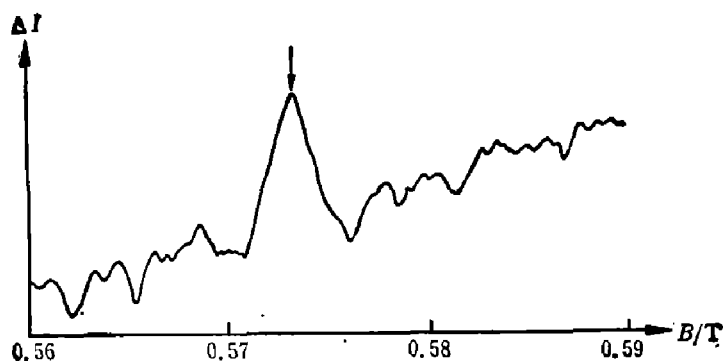


图2 K线ODMR谱图  
Fig. 2 ODMR spectrum of K. line

## 四、讨 论

完成本工作之后,看到 J. Weber 和 G. D. Watkins 关于 K 线(按文献[5]称之为第 9 线)ODMR 观测结果的报道<sup>[6]</sup>。他们也得到了一个  $g \approx 2$  ( $g = 1.9991 \pm 0.0001$ ) 的各向同性共振峰,峰半高宽约为  $25 \times 10^{-4} \text{T}$  (微波频率为 35 GHz),但他们同时还观察到一个与此峰相对强度随样品不同而改变的各向异性共振峰,相应于一个  $C_{2v}$  对称性中心,这是本工作未曾观测到的,其原因可能在于它对样品的依赖性。本文主要讨论普遍存在的各向同性共振峰的起源。

文献[2]和文献[6]报道的塞曼效应(无分裂)的结果说明,发光中心的基态与激发态都必须是单重态。关于 ODMR 共振的产生,Weber 和 Watkins<sup>[6]</sup>假定了三种情况,即 D(施主)X(深中心)对的跃迁、X 的激发态至基态的内跃迁、以及近邻的 ODMR 活性 DAP 复合后能量转移而引起 K 线发光的模型,并认为第三种模型最为可取。这种能量转移模型固然可以任意假定 ODMR 活性中心的结构来拟合实验结果,但是很难解释 K 线极高的发光效率。而人们普遍认为等电子陷阱是半导体中仅有的既能紧密束缚激子、又能产生有效辐射复合的缺陷中心。本文作者在文献[2]中就光致发光结果论证了 K 线是分子型等电子中心的束缚激子发光,那么这种模型也应当能够解释塞曼效应及 ODMR 结果。

首先,在分子型等电子中心不可避免地面临的极强轴向场作用下,晶场分裂超过自旋-轨道分裂,造成自旋-轨道退耦合。但自旋并不直接与场耦合,而是保持不受影响,同时三个  $P$  态之一( $P_z$ )的轨道角动量退化,这样就形成了  $S = 1/2$  (而不是通常的  $S = 3/2$ ) 的空穴纯自旋态,相应的束缚激子从而由两个纯自旋粒子构成<sup>[7]</sup>,这实际上就是图 1(b)所示的情况。

一般来说,由低对称的局域中性势束缚的一个电子和一个空穴所构成的束缚激子(即等电子中心束缚激子)的微扰哈密顿可写成

$$H' = H_{ea} + H_{LCF} + H_{LZ}, \quad (1)$$

其中  $H_{ea}$  为电子-空穴交换的相互作用,  $H_{LCF}$  为局域晶体场对空穴态的轴向应变微扰,而

$$H_{LZ} = \beta [g_e \bar{S}_e \cdot \bar{H} + K \bar{S}_h \cdot \bar{H} + L (S_{ez}^3 H_z + S_{ez}^3 H_y + S_{ez}^3 H_x)] \quad (2)$$

是线性塞曼项,其中  $\bar{S}$  是电子自旋,  $\bar{S}_h$  是有效空穴自旋(包含轨道角动量),  $\beta$  是玻尔磁子。B. Monemar 等<sup>[8]</sup>最近提出把中性络合物(即分子型等电子中心)区分为电子吸引性和空穴吸引性,前者先束缚一个电子,后者先束缚一个空穴。而第一个带电粒子的束缚都依靠短程局

域势, 因此实质上是一个深中心问题。尤其空穴吸引力中心是先束缚一个纯自旋的空穴(轨道角动量退化), 电子则作为第二个粒子以类氢方式被束缚。一般来说, 应当能观察到单重( $J=0$ )和三重( $J=1$ )态的分裂, 而在硅晶体中造成这种分裂的电子-空穴交换作用的大小取决于束缚激子的多谷电子态的对称性。在多数情况下这种分裂小到可以忽略, 所以相当于在束缚激子的发光中只看到一种单重态跃迁。由于空穴吸引力的局域势会对束缚空穴的  $g$  因子产生强烈作用, 对低对称缺陷会观察到空穴轨道角动量的完全退化, 并得到近似各向同性的  $g$  值  $g_h=2$ 。最近报道的 GaP 中与 Cu 有关的空穴吸引力络合物缺陷<sup>[9]</sup>证实了这一点, 这也正是本文研究的内容。

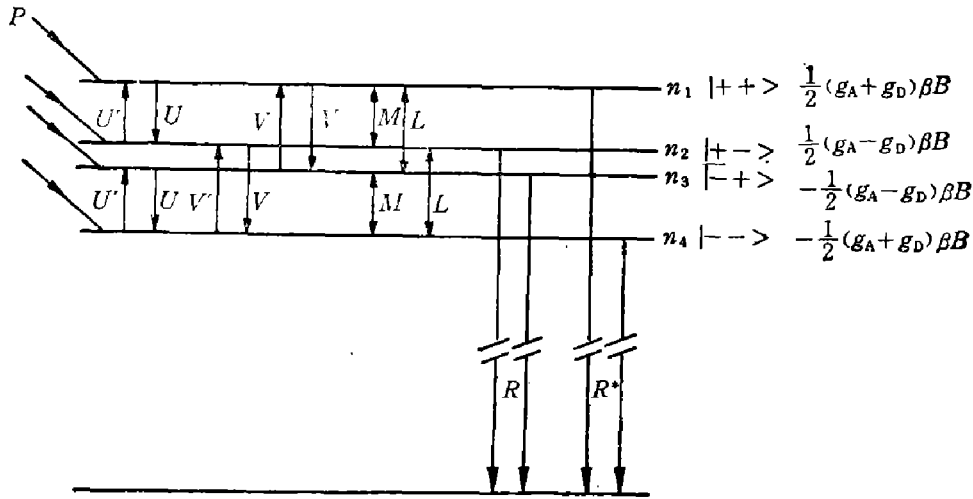


图3 由施主和受主构成的分子型等电子中心束缚激子的 ODMR 效应能级图  
 Fig. 3 Energy level diagram for illustrating the ODMR effect of excitons bound by a molecular-like (consisting of a donor and an acceptor) isoelectronic centre.

根据以上分析, 我们可以更具体地描述相应的激发和复合发光过程。光激发使分子型等电子中心处于激发态, 并变成顺磁性。顺磁性可能发生于施主、也可能发生于受主, 或二者兼之。实际的复合过程及 ODMR 效应可通过图 3 更详细地讨论, 其中四个能级代表由两个弱耦合自旋 1/2 中心在磁场中的能态。图中给出了各态能量。  $n_1 \rightarrow n_2$  和  $n_4 \rightarrow n_3$  的微波共振吸收来自施主的贡献, 而  $n_1 \rightarrow n_3$  和  $n_4 \rightarrow n_2$  的微波共振吸收来自受主的贡献。空穴由受主上未成对的自旋标示, 允许的自旋守恒跃迁来自两个中心能级  $n_2$  和  $n_3$  ( $M_s=0$ ), 其速率为  $R$ , 预期  $R$  是辐射跃迁。相反, 从外能级 ( $n_1$  和  $n_4$ ) 向基态的跃迁速率为  $R^*$ , 并假定  $R^*$  主要是非辐射的。施主和受主的自旋-晶格弛豫分别标为  $U, U'$  和  $V, V'$ , 微波共振吸收速率分别为  $M$  和  $L$ 。在非热平衡分布 (即  $U, U'$  和  $V, V'$  都很小) 的情形下, 如果  $R \gg R^*$ , 则导致两个中心能级的粒子数小于外能级上的粒子数, 而微波跃迁则倾向于恢复原先的平均分布, 故使发光强度增强。可以证明, 当  $R^*$  是完全非辐射、且  $R \gg R^*$  时, 则共振信号为

$$\begin{cases} \Delta I/I = (R - R^*) / (R + R^*), & (\text{弱激发}) \\ \Delta I/I = (R - R^*) / 2R^*. & (\text{强激发}) \end{cases} \quad (3)$$

从本文结果我们可以判断测得的 ODMR 信号来自  $g_h=2$  的空穴的贡献, 而发光中心则是空穴吸引力分子型等电子中心。文献[6]报道的另一个各向异性的 ODMR 共振峰则对应于该中心施主的贡献, 这个共振峰的各向异性及对样品的依赖很可能反映了 ND 结构的复杂性和成族性质。

## 五、结 论

本文及文献[2]以 PL、塞曼效应及 ODMR 综合手段研究了与硅中 ND 相关的特征 K 线发光中心的结构,结果表明它是空穴吸引性的分子型(或络合物型)等电子陷阱。K 线是该陷阱中心束缚激子的复合发光,该中心还具有复杂的多重束缚激子结构。

致谢——本文的实验部分是在英国 Hull 大学物理系完成的,感谢 B. C. Cavenett 博士提供的条件和帮助,感谢英国 UMIST 的 A. R. Peaker 博士和 B. Hamilton 博士的有益讨论。

## 参 考 文 献

- [1] Oehrlein G. S. and Corbett, J. W., *Defects in Semiconductors II*, Ed. by S. Mahajan. et al., New York, North-Holland, 1983.
- [2] 葛惟银, *红外研究*, **5**(1986), 1:17; 或 Ge Weikun, *Chinese Physics*, **6** (1986), 3:686.
- [3] Cavenett. B. C., *Advances in Physics*, **30** (1981), 4: 475.
- [4] 吕文选, *厦门大学学报自然科学版*, **21**(1982), 2:165.
- [5] Minaev N. S. and Mudryi A. V., *Phys. Stat. Sol.*, (a) **68** (1981), 561.
- [6] Weber J. and Watkins G. D., *Proceedings of the 13th International Conference on Defects in Semiconductors*, Coronado, 1984, p. 61.
- [7] Gislason, H. P. and Ph. D., *Thesis*, University of Lund, Sweden.
- [8] Monemar et al., 1986, P. 97.
- [9] Gislason H. P. et al., *Phys. Rev.*, **1352** (1985), 3958.

## ODMR STUDIES ON NEW DONORS IN SILICON

GE WEIKUN

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance) studies of the characteristic spectral line K (0.902eV) of ND (new donors) in Si show that the corresponding luminescence centre is a neutral isoelectronic trap and the luminescence transition is the radiative recombination of bound excitons of the trap. An isotropic  $g_n = 1.997 \pm 0.001$  band is observed, which implies a hole-attractive local potential of the centre. The result supports the author's previous suggestion about the luminescent mechanism of line K.