

# Инфракрасное гашение фотопроводимости в кремнии с многозарядными кластерами марганца

М. К. Бахадырханов<sup>а</sup>, С. Б. Исамов<sup>а</sup>, Н. Ф. Зикриллаев<sup>а</sup>, Э. У. Арзикулов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Ташкентский государственный технический университет,  
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан

<sup>б</sup>Самаркандский государственный университет,

бул. Университетский, 15, г. Самарканд, 140104, Республика Узбекистан, e-mail: [sobir-i@mail.ru](mailto:sobir-i@mail.ru)

Обнаружен эффект самогашения фотопроводимости в кремнии с многократно заряженными нанокластерами атомов марганца в области  $h\nu = 0,4\div 0,5$  эВ. Особенность наблюдаемого явления – это гашение ФП при полном отсутствии фонового или собственного света, только при наличии ИК-излучения. Природа такого типа гашения ФП объясняется туннелированием электронов с уровня кластера и их рекомбинацией с дырками.

*Ключевые слова:* кремний, многозарядный нанокластер, самогашение фотопроводимости, марганец, туннелирование, ИК-излучение.

УДК 621.315.592

Явление инфракрасного гашения (ИКГ) фотопроводимости (ФП) изучено во многих фоточувствительных полупроводниковых материалах [1–4]. Одно из необходимых условий ИКГ ФП – наличие фонового света, позволяющего перезаряжать очувствляющие и рекомбинационные центры, и ИК-света с энергией  $h\nu \leq E_g$ , равной энергии ионизации очувствляющего центра. Это приводит к уменьшению времени жизни основных носителей заряда, в результате чего уменьшается ФП, то есть происходит ИКГ ФП. Поэтому механизм ИКГ ФП объясняется двухуровневой моделью, предложенной авторами [5–7].

В настоящей работе приводятся данные по обнаруженному новому типу ИКГ ФП в кремнии с многозарядными нанокластерами атомов марганца. В отличие от обычного ИКГ ФП, в этом случае ИКГ ФП в кремнии с многозарядными кластерами имеет место при полном отсутствии фонового освещения. Цель работы – изучение особенностей гашения примесной фотопроводимости в кремнии с многозарядными кластерами марганца.

Как показано в работах [8, 10], при определенных условиях легирования кремния атомы марганца (Mn) формируют положительно заряженные нанокластеры, состоящие из четырех атомов, находящихся в ближайших эквивалентных междоузельных положениях. И они, согласно условию квазинейтральности, собираются вокруг отрицательно заряженного атома бора. Одним из основных условий формирования таких нанокластеров – нахождение атомов марганца в решетке в ионизованных состояниях ( $Mn^+$ ,  $Mn^{++}$ ), то есть концентрация атомов бора должна

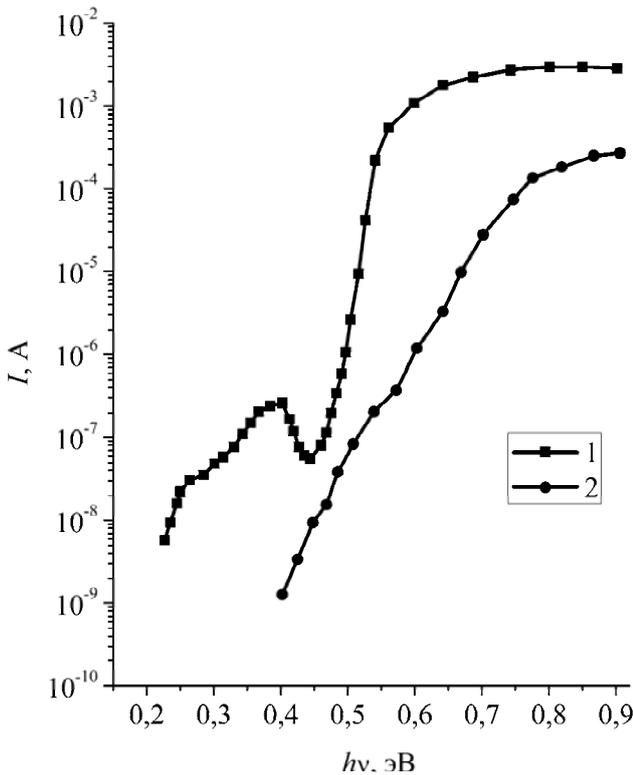
быть незначительно больше половины концентрации атомов марганца ( $\frac{1}{2}N_{Mn} \leq N_B$ ). Поэтому

такие кластеры в зависимости от зарядового состояния атомов марганца в решетке могут находиться с различной кратностью положительного заряда ( $n + 3 \leq n \leq + 7$ , то есть они действуют как многозарядный центр. Их структура, состав и размер изучены методом ЭПР и атомного силового микроскопа. Определены также электрические и магнитные свойства кремния с такими нанокластерами [11, 12].

На основе предложенной технологии легирования [13] были получены образцы кремния с определенной концентрацией нанокластеров атомов марганца. При этом в качестве исходного материала использовался монокристалл кремния  $p$ -типа с  $\rho \sim 5$  Ом·см ( $N_B = 4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>). Легирование примесными атомами марганца проводилось таким образом, чтобы после него образцы оставались  $p$ -типа с  $\rho \sim (5\div 8) \cdot 10^3$  Ом·см и положением уровня Ферми  $F = E_V + 0,35$  эВ. Это обеспечивало нахождение атомов марганца в кластерах в основном  $Mn^{++}$  зарядовом состоянии, то есть формировались нанокластеры с максимальными зарядовыми состояниями. Состояние атомов марганца в кремнии исследовалось методом ЭПР. Было показано, что в таких образцах наблюдается сверхтонкий спектр, состоящий из 21 линии и свидетельствующий о наличии нанокластеров ( $Mn$ )<sub>4</sub> [14].

Фотоэлектрические свойства образцов изучались на установке ИКС-21, снабженной специальным криостатом, позволяющим проводить исследования в широкой области температур электрического поля и ИК-света с различной

энергией. Для исключения попадания фонового или собственного света поглощения использовали двойной фильтр из полированного кремния, который был установлен после глобара ИКС в окошке криостата. Перед измерением образцы помещались в криостат и медленно охлаждались до  $T = 100$  К, оставаясь в таком состоянии 15–20 минут, чтобы установилось стационарное значение темнового тока. При этом удельное сопротивление образцов увеличивалось на 7–8 порядков, то есть практически происходила рекомбинация всех фоновых и термических носителей заряда.



**Рис. 1.** Спектральное распределение фотопроводимости образца кремния с нанокластерами атомов марганца ( $\rho = 8 \cdot 10^3$  Ом·см) в отсутствие фонового света при освещении образцов, начиная с энергии фотонов 0,1 эВ (1); 0,4 эВ (2).  $T = 100$  К,  $E = 5$  В/см.

На рис. 1 (кривая 1) представлена спектральная зависимость ФП образцов при полном отсутствии фонового интегрального (или собственного) света. Как видно из рисунка, при освещении образцов, начиная с энергии фотонов 0,1 эВ, фототок в них возникает при  $h\nu = 0,2$  эВ и непрерывно увеличивается с ростом энергии фотона, а при  $h\nu = 0,4$  эВ фототок уменьшается, то есть имеет место гашение ФП. Максимальное значение гашения ФП наблюдается в области  $h\nu = 0,44 \div 0,45$  эВ. Дальнейший рост энергии фотона приводит к уменьшению гашения, а при  $h\nu = 0,5$  эВ фототок приобретает свое первоначальное значение (до гашения). В интервале  $h\nu = 0,5 \div 0,8$  эВ фототок непрерывно и скачкооб-

разно растет, затем достигает своего максимального значения при  $h\nu = 0,8$  эВ. Следует отметить, что в таких образцах наблюдается аномально высокая примесная фотопроводимость, которая свидетельствует о наличии многозарядного центра с анизотропными сечениями захвата ( $S_p \ll S_n$ ), то есть обладающими очень маленьким сечением захвата для дырок и очень большим сечением захвата для электронов [8]. Таким образом, в достаточно узком интервале спектра  $h\nu = 0,4 \div 0,5$  эВ наблюдается ИК-гашение ФП. Исследования показали, что кинетика гашения является достаточно долговременным процессом, а максимальное значение кратности ИК-гашения  $K$  ( $K = \frac{I_{\text{ФП}}}{I_{\text{ФП}0,45}}$ ) достигается при

$t = 1,5\text{--}2$  мин. При этом кратность ИКГ ФП составляет 1–2 порядка. Интересно отметить, что, если образцы освещаются сразу фотонами, начиная с энергии  $h\nu = 0,4$  эВ (кривая 2), наблюдается только увеличение фототока. В этих случаях ИК-гашения не происходит (рис. 1, кривая 2).

Также установлено, что при освещении образцов, начиная с энергии  $h\nu = 0,4$  эВ, значение фототока уменьшается. Из анализа полученных результатов можно заключить, что ИКГ ФП в образцах с нанокластерами атомов марганца не связано с перезарядкой уровня, которая происходит за счет освещения образцов собственным или интегральным светом, и не может быть объяснено двухуровневой моделью. Природу наблюдаемого ИКГ ФП можно объяснить следующим образом. Когда в образцах  $p$ -типа у основной части нанокластеров атомов марганца максимальная кратность положительного заряда, соответственно они создают ряд аномально глубоких донорных энергетических уровней в интервале  $E = E_V + (0,2 \div 0,5)$  эВ выше валентной зоны, которые в наших образцах практически являются свободными от электронов. Наличие таких многозарядных кластеров в решетке обуславливает возникновение локальных сильных электрических потенциалов, заставляющих находиться некомпенсированные дырки ( $p = N_V - \frac{1}{2} N_{Mn}$ ) в определенных локализованных потенциальных ямах. Поэтому такие локализованные дырки не могут свободно участвовать в проводимости в области низких температур.

В отличие от модуляции зоны проводимости и валентной зоны в сверхрешетках или в неоднородных сильно компенсированных полупроводниках [15–18], которая способствует разделению носителей заряда противоположных знаков, в нашем случае между двумя многократно положительно заряженными нанокластерами условно

создаются потенциальные ямы для дырок. При освещении образцов с энергией  $h\nu = 0,2$  эВ электроны из валентной зоны переходят на самый низкий энергетический уровень нанокластера, а свободные дырки при этом отталкиваются многозарядными центрами нанокластера и накапливаются между ними. Из-за увеличения концентрации дырок вероятность их участия в проводимости повышается, то есть появляется примесная фотопроводимость. Дырки, участвующие в фотопроводимости, не могут рекомбинировать с электронами, которые захвачены нанокластерами, так как сечение захвата электронов нанокластерами аномально больше сечения захвата дырок. Подтверждением этого может служить тот факт, что после прекращения освещения фотонами (до  $h\nu = 0,4$  эВ) ФП не изменяется очень долгое время (более нескольких часов, если температура остается постоянной), то есть наблюдается остаточная проводимость.

При дальнейшем увеличении энергии падающих фотонов (до  $h\nu < 0,4$  эВ) происходит переход электронов из валентной зоны на более высокий уровень нанокластера, а концентрация свободных дырок растет, и соответственно повышается ФП. При освещении образцов фотонами с энергией  $h\nu = 0,4$  эВ электроны переходят на еще более высокий энергетический уровень кластера, а концентрация дырок в потенциальных ямах увеличивается, и соответственно локальные квазиуровни Ферми смещаются в сторону валентной зоны. Видимо, при этом выравнивается положение энергетических уровней электронов в кластерах и квазиуровней Ферми дырок в ямах, что и создает благоприятные условия для туннелирования электронов из кластера и рекомбинации с дырками, то есть происходит ИК-гашение фотопроводимости.

Постепенное заполнение энергетических уровней электронами при освещении с  $h\nu = 0,2 \div 0,4$  эВ приводит к уменьшению зарядового состояния кластера, что относительно уменьшает сечение захвата электрона и облегчает туннелирование свободных дырок. С ростом энергии фотонов от  $h\nu = 0,4$  до  $0,45$  эВ происходит максимальное совмещение энергетических уровней электронов и дырок, которое обеспечивает усиление туннелирования электронов и соответственно ИК-гашение ФП. При  $h\nu \geq 0,45$  эВ уменьшается энергетическое положение электронов и дырок, что ослабляет эффект гашения.

Таким образом, наблюдаемое ИК-гашение ФП в исследуемых материалах достаточно убедительно демонстрирует возможность туннелирования электронов в наноразмерных структурах, то есть будто бы наблюдается самогашение фотопроводимости.

С ростом температуры начинается термогенерация электронов из валентной зоны на уровни кластера, что приводит к смещению начала фотоответа к энергии  $h\nu > 0,2$  эВ. Когда энергетические уровни кластера, лежащие в интервале  $E = 0,2 \div 0,4$  эВ, полностью заполнены, происходит ИК-гашение.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что с ростом температуры начало фотоответа смещается в сторону больших энергий падающих фотонов, кратность гашения уменьшается, а при  $T = 190$  К ИК-гашение практически исчезает (рис. 2).

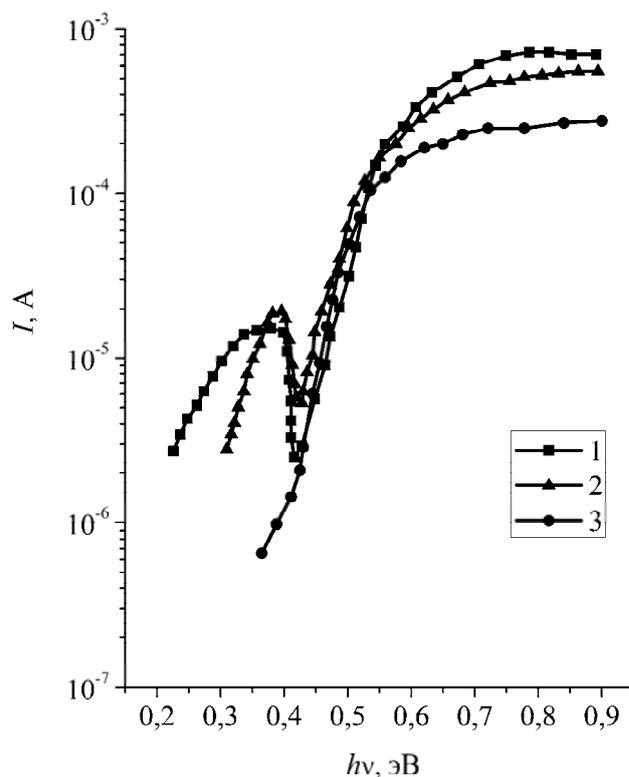


Рис. 2. Спектральное распределение ФП образца кремния ( $\rho = 8 \cdot 10^3$  Ом·см) при  $E = 5$  В/см и температурах, К: 1 – 130; 2 – 170; 3 – 190.

Нами также был исследован эффект гашения фотопроводимости в образцах Si:Mn с различными удельными сопротивлениями  $\rho = 5 \cdot 10^3 \div 10^5$  Ом·см. С увеличением удельного сопротивления компенсированного (*p*-тип) кремния уровень Ферми смещается в сторону середины запрещенной зоны. Соответственно энергетические уровни кластера заполняются, и начало фотоответа смещается в сторону более высоких энергий фотона. Уменьшение кратности ИК-гашения фотопроводимости при этом объясняется уменьшением концентрации дырок в потенциальных ямах. В образцах *p*-типа ( $\rho > 5 \cdot 10^4$  Ом·см), а также в перекомпенсированных образцах *n*-типа независимо от их удельного сопротивления гашения ФП не наблюдалось.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что кремний с многозарядными нанокластерами можно рассматривать как особое явление переноса в полупроводниках с многозарядными квантовыми точками.

Наблюдаемое явление ИКГ ФП в таких материалах способствует не только созданию более чувствительных фотоприемников на основе кремния для области  $\lambda = 1,55 \div 6$  мкм и оптоэлектронных приборов, позволяющих хранить, передавать и стирать оптическую информацию. Полученные результаты позволяют также создавать более эффективные счетчики фотонов, работающие в интервале с энергией  $h\nu = 0,2 \div 0,4$  эВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бьюб Р. *Фотопроводимость твердых тел*. М.: ИЛ, 1962. 559 с.
2. Костишко Б.М., Нагорное Ю.С. Механизмы гашения фотолюминесценции пористого кремния электронным облучением различной интенсивности. *Письма в ЖТФ*. 2001, **27**(19), 58–65.
3. Батырев А.С., Батырев Э.Д., Бисенгалиев Р.А., Новиков Б.В., Анбушинов В.С. Влияние подсветки инфракрасным светом на спектры фототока кристаллов CdS. *ФТТ*. 1999, **41**(7), 1181–1184.
4. Прибылов Н.Н., Рембеза СИ., Спириин А.И., Буслов В.А., Сушков С.А. Фотопроводимость фосфида галлия, компенсированного медью. *ФТП*. 1998, **32**(10), 1165–1169.
5. Роуз А. *Основы теории фотопроводимости*. М.: Мир, 1966. С. 192.
6. Рывкин С.М. *Фотозлектрические явления в полупроводниках*. М.: Физматгиз, 1963. С. 496.
7. Бреслер М.С., Грегоркевич Т., Гусев О.Б., Соболев Н.А., Теруков Е.И., Ясиевич И.Н., Захарченя Б.П. Механизмы возбуждения и температурного гашения люминесценции ионов эрбия в кристаллическом и аморфном кремнии. *ФТТ*. 1999, **41**(5), 851–855.
8. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца. *Микроэлектроника*. 2010, **39**(6), 426–429.
9. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Илиев Х.М., Мавлонов Г.Х., Саттаров О.Э. Влияние электрического поля, освещенности и температуры на отрицательное магнетосопротивление кремния, легированного по методу «низкотемпературной диффузии». *Письма в ЖТФ*. 2010, **36**(16), 11–18.
10. Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Исамов С.Б., Аюпов К.С., Илиев Х.М., Саттаров О.Э., Тачилин С.А. Фотопроводимость кремния с многозарядными кластерами атомов марганца [Mn]<sub>4</sub>. *ЭОМ*. 2010, **46**(3), 94–99.
11. Kreissl J., Gehlhoff W. Electron Paramagnetic Resonance of the Mn<sub>4</sub><sup>0</sup> Cluster in Silicon. *Phys. Status. Solidi B*. 1988, **145**, 609.
12. Ludwig G.W., Woodbury Н.Н., Carlson R.O. Spin Resonance of Deep Level Impurities in Germanium and Silicon. *J. Phys. Chem. Solids*. 1959, **8**, 490.
13. Абдурахманов Б.А., Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Зикриллаев Н.Ф., Сапарниязова З.М. Низкотемпературная диффузия примесей в кремнии. *Доклады АН РУз*. 2010, (4), 32–36.
14. Бахадырханов М. К., Мавлонов Г. Х., Исамов С.Б., Илиев Х. М., Аюпов К.С., Сапарниязова З.М., Тачилин С.А. Электрофизические свойства кремния, легированного марганцем методом низкотемпературной диффузии. *Неорг. мат.* 2011, **47**(5), 545–550.
15. Мартинес-Дуарт Дж.М., Мартин-Палма Р.Дж., Агулло-Руеда Ф. *Нанотехнология для микро- и оптоэлектроники*. М.: Техносфера, 2007. С. 344.
16. Шик А.Я. Магнетосопротивление неоднородных полупроводников. *ФТП*. 1975, **9**(5), 872–875.
17. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках. *ФТП*. 1976, **10**(2), 209–233.
18. Вавилов В.С., Эфимиу П.К., Зардас Дж.Е. Долговременная релаксация неравновесной фотопроводимости в полупроводниковых соединениях типа А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>. *УФН*. 1999, **169**(2), 209–212.

Поступила 15.05.12

После доработки 06.08.12

#### Summary

The effect of self-quenching of photoconduction in silicon with multicharged clusters of manganese atoms in the area  $h\nu = 0.4 \div 0.5$  eV is observed. A peculiarity of the observable phenomenon is photoconduction (PC) quenching in the absence of the background or intrinsic light, only if there is IR radiation. The nature of such type of PC quenching is accounted for by both the tunneling of electrons from the cluster energy level and their recombination with holes.

*Keywords: silicon, multiply charged nanocluster, self-quenching of photoconduction, manganese, tunneling, IR radiation.*